



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Estudio de las transiciones vibrónicas del radical CH, en el medio  
interestelar.**

*Autor: Verónica Crespo López*



## Índice

1. Resumen / Abstract	5
2. Introducción	7
3. Objetivos y plan de trabajo	13
4. Fundamentos teóricos	14
4.1. Estados y espectros electrónicos.	14
4.2. Espectros electrónicos: estructura vibracional.	16
5. Metodología	22
6. Resultados	28
7. Conclusiones	44
8. Bibliografía	45
- Listado de tablas e imágenes.	47
9. Anexos	49



## 1. RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado el estudio teórico-computacional de transiciones vibrónicas del radical CH, que es objeto de interés en áreas tan diversas como la Química Computacional o la Química Interestelar.

Se proponen cuatro transiciones electrónicas desde el estado fundamental hasta los estados Rydberg: X-3d $\sigma$ , X-3d $\delta$ , X-4d $\sigma$ , X-4s $\sigma$  del CH. El estudio incluye las predicciones de propiedades que pueden facilitar su detección interestelar: longitudes de onda y fuerzas de oscilador. Se emplearon diferentes metodologías semiempíricas como el potencial de Morse y una metodología original del grupo de investigación en el que se ha hecho este trabajo, el método de Orbitales de Defecto Cuántico Moleculares (MQDO).

El potencial de Morse se utilizó en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento vibracional. Siendo una buena aproximación para el potencial en el que se mueven los núcleos de moléculas diatómicas, como es la molécula estudiada en este trabajo, CH. Dicho potencial también sirvió para construir las curvas de energía potencial del estado fundamental y de los estados Rydberg moleculares.

Sobre las transiciones electrónicas seleccionadas se calcularon las fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas utilizando conjuntamente la aproximación de Morse y el método MQDO. El método MQDO ha servido para obtener la solución de la función de onda electrónica y el cálculo de factores de Franck-Condon. Dicho método, en aplicaciones anteriores, ha proporcionado resultados muy precisos en el cálculo de propiedades relacionadas con transiciones que involucran a estados Rydberg.

Los datos obtenidos se comprobaron haciendo uso de los fundamentos teóricos, en el caso de la aproximación de Morse, y datos bibliográficos, en el caso de las fuerzas de oscilador realizados con otros métodos cuya recopilación se detalla a lo largo de este trabajo.

La aplicación más directa en relación con la Química Interestelar se llevó a cabo asignando las líneas interestelares de las transiciones estudiadas, dentro de la nube interestelar difusa zeta Ophiuchi en la que ha sido detectada esta molécula de estudio pudiéndose en algunos casos comparar con datos experimentales de la bibliografía y en otros se hizo la predicción de las mismas.

## 1. ABSTRACT

In the present work the theoretical-computational study of vibronic transitions of the CH radical has been carried out, which is object in different areas such as Computational Chemistry or Interstellar Chemistry.

Four electronic transitions are proposed from the ground state to the Rydberg states: X-3d $\sigma$ , X-3d $\delta$ , X-4d $\sigma$ , X-4s $\sigma$  of CH. The study includes predictions of properties that may facilitate its interstellar detection: wavelengths and oscillator strength. We used different semiempirical methodologies such as Morse potential and an original methodology of the research group in which this work was done, the *molecular quantum defect orbital* (MQDO) method.

The Morse potential was used in the resolution of the Schrödinger equation for vibrational motion. Being a good approximation for the potential in which the nuclei of diatomic molecules move, as is the molecule studied in this work, CH. This potential also served to construct the potential energy curves of the ground state and the Rydberg molecular states.

On the selected electronic transitions, the oscillator strength of vibronic transitions were calculated using the Morse approximation and the MQDO method. The MQDO method has been used to obtain the solution of the electronic wave function and the factor calculation of Franck-Condon. Said method, in previous applications, has provided very accurate results in the calculation of properties related to transitions involving Rydberg states.

The obtained data were verified using the theoretical foundations, in the case of the Morse approximation, and bibliographical data, in the case of the oscillator strength realized with other methods whose compilation is detailed throughout this work.

The most direct application in relation to Interstellar Chemistry was carried out by assigning the interstellar lines of the transitions studied, within the diffuse interstellar cloud zeta Ophiuchi in which this molecule of study has been detected, being able in some cases to compare with experimental data of the bibliography and in others the prediction of the same ones was made.

## 2. INTRODUCCIÓN

Nuestra Galaxia está formada por unos 100.000 millones de estrellas en las que está contenida el 90% de su masa. El resto del espacio que se encuentra entre las estrellas está lleno de grandes cantidades de gas y polvo, es lo que se conoce como medio interestelar. Este medio interestelar no está distribuido uniformemente sino que se concentra en nubes moleculares. El estudio de las nubes moleculares es importante no sólo por ser estas uno de sus componentes principales, sino porque en estas regiones tiene lugar el proceso de formación estelar.

La química dentro de estas nubes moleculares es muy distinta de la química terrestre. Por una parte, las reacciones se producen en fase gaseosa. Por otro lado, las densidades en el medio interestelar son extremadamente bajas en comparación con las terrestres y por ello no pueden tener lugar las reacciones que necesitan del encuentro simultáneo de tres o más partículas de gas. Debido a estas condiciones y a que la temperatura en las nubes interestelares es extremadamente baja, hay moléculas que son estables en el medio interestelar y sin embargo en la Tierra son inestables debido a su alta reactividad <sup>[1]</sup>.

Como consecuencia de estas condiciones, el mecanismo fundamental de formación de moléculas en el medio interestelar son las reacciones denominadas ión-molécula, en las que una de las partículas que interviene en la reacción está cargada. Este tipo de reacciones pueden producirse porque en las nubes moleculares hay una pequeña pero importante cantidad de iones debido a la acción de los rayos cósmicos que penetran en la nube. Dicha carga de iones ejerce una fuerza atractiva sobre la nube de electrones de las moléculas. De esta forma, las reacciones ión-molécula explican a grandes rasgos la abundancia de la mayor parte de las moléculas observadas en el medio interestelar <sup>[1]</sup>.

Una vez hemos explicado la formación y abundancia de las moléculas podemos seguir cronológicamente el avance en la detección de las mismas en el medio interestelar. Entre 1937 y 1941 se detectaron las líneas ópticas de las tres primeras moléculas diatómicas CH (Swings 1937), CN (McKellar 1940) y CH<sup>+</sup>(Douglas 1941)<sup>[2]</sup>.

A fecha de hoy, podemos observar en la Tabla 1, el listado de moléculas detectadas en el medio interestelar y circumestelar, clasificándolas según el número de átomos que las componen sin incluir isótopos ni especies vibracionalmente excitadas. Se ha llegado a detectar moléculas de hasta 13 átomos, como el HC<sub>11</sub>N, así como fullerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub><sup>[3]</sup>.

**Tabla 1.** Moléculas identificadas en el medio interestelar hasta 06/2016<sup>[3]</sup>

<p><u>2 átomos</u></p> <p>H<sub>2</sub> AlF AlCl C<sub>2</sub> CH CH<sup>+</sup> CN CO CO<sup>+</sup> CP SiC HCl KCl NH NO NaCl OH PN SO SO<sup>+</sup> SiN SiO SiS CS HF HD FeO? O<sub>2</sub> CF<sup>+</sup> SiH? PO AlO OH<sup>+</sup> CN<sup>-</sup> SH<sup>+</sup> SH HCl<sup>+</sup> TiO ArH<sup>+</sup> NO<sup>+</sup>?</p>
<p><u>3 átomos</u></p> <p>C<sub>3</sub> C<sub>2</sub>H C<sub>2</sub>O C<sub>2</sub>S CH<sub>2</sub> HCN HCO HCO<sup>+</sup> HCS<sup>+</sup> HOC<sup>+</sup> H<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>S HNC HNO MgCN MgNC N<sub>2</sub>H<sup>+</sup>N<sub>2</sub>O NaCN OCS SO<sub>2</sub> c-SiC<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> NH<sub>2</sub> H<sub>3</sub><sup>+</sup>SiCNAINCSiNC HCP CCP AlOH H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>KCN FeCN HO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> C<sub>2</sub>N Si<sub>2</sub>C</p>
<p><u>4 átomos</u></p> <p>c-C<sub>3</sub>H 1-C<sub>3</sub>H C<sub>3</sub>N C<sub>3</sub>O C<sub>3</sub>S C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> HCCN HCNH<sup>+</sup> HNCO HNCs HOCO<sup>+</sup> H<sub>2</sub>CO H<sub>2</sub>CN H<sub>2</sub>CS H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> c-SiC<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> C<sub>3</sub>N<sup>-</sup> PH<sub>3</sub> HCNO HOCN HSCN H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> C<sub>3</sub>H<sup>+</sup> HMgNC HCCO</p>
<p><u>5 átomos</u></p> <p>C<sub>5</sub> C<sub>4</sub>H C<sub>4</sub>Si 1-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> c-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub> H<sub>2</sub>CCN CH<sub>4</sub> HC<sub>3</sub>N HC<sub>2</sub>NC HCOOH H<sub>2</sub>CNH H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>CN HNC<sub>3</sub> SiH<sub>4</sub> H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup> C<sub>4</sub>H<sup>-</sup> HC(O)CN HNCNH CH<sub>3</sub>O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> H<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>? NCCNH<sup>+</sup></p>
<p><u>6 átomos</u></p> <p>C<sub>5</sub>H 1-H<sub>2</sub>C<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>CN CH<sub>3</sub>NC CH<sub>3</sub>OH CH<sub>3</sub>SH HC<sub>3</sub>NH<sup>+</sup> HC<sub>2</sub>CHO NH<sub>2</sub>CHO C<sub>5</sub>N 1-HC<sub>4</sub>HI-HC<sub>4</sub>Nc-H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>OH<sub>2</sub>CCNH?C<sub>5</sub>N<sup>-</sup>HNCHCN</p>
<p><u>7 átomos</u></p> <p>C<sub>6</sub>H CH<sub>2</sub>CHCN CH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H HC<sub>5</sub>N CH<sub>3</sub>CHO CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O H<sub>2</sub>CCHOH C<sub>6</sub>H<sup>-</sup> CH<sub>3</sub>NCO</p>
<p><u>8 átomos</u></p> <p>CH<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N HC(O)OCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>COOH C<sub>7</sub>H C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>OHCHO IHC<sub>6</sub>H CH<sub>2</sub>CHCHO CH<sub>2</sub>CCHCN H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CN CH<sub>3</sub>CHNH</p>
<p><u>9 átomos</u></p> <p>CH<sub>3</sub>C<sub>4</sub>H CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> HC<sub>7</sub>N C<sub>8</sub>H C<sub>8</sub>H<sup>-</sup> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH</p>
<p><u>10 átomos</u></p> <p>CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO (CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub></p>
<p><u>11 átomos</u></p> <p>HC<sub>9</sub>N CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCHO CH<sub>3</sub>OC(O)CH<sub>3</sub></p>
<p><u>12 átomos</u></p> <p>c-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CN C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub></p>
<p><u>13 átomos</u></p> <p>HC<sub>11</sub>N</p>
<p><u>+ 13 átomos</u></p> <p>C<sub>60</sub> C<sub>70</sub></p>

<https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> (Molecules in Space, Universidad de Colonia).

Por muchos años los astrónomos estuvieron limitados a clasificar a las estrellas según su brillo aparente. Sin embargo, con el auge de la Espectroscopía, este campo se amplió y en la actualidad se puede llegar a determinar cuál es la composición, temperatura, densidad y movimiento de las estrellas empleando el efecto Doppler entre otras técnicas. La detección de moléculas en el medio interestelar está ligada a ciertas propiedades moleculares, como son los parámetros estructurales, momentos de inercia, constantes de rotación, frecuencias de vibración e intensidades de absorción. Por este motivo, se han empleado técnicas espectroscópicas en la detección experimental, los astrónomos hacen uso de gráficas en las que se representan la intensidad frente a la longitud de onda. La interpretación de las líneas de absorción y emisión permiten identificar los átomos que las componen, ya que las líneas espectrales para cada átomo son únicas. La mayor información se ha obtenido a partir de los espectros de rotación, en algunos casos por su espectro de rotación-vibración o sólo han sido detectadas por espectroscopía electrónica<sup>[3,4]</sup>.

Es importante resaltar que la investigación en Astroquímica relaciona la observación, la experimentación en el laboratorio y los resultados teóricos constantemente. Para observar espectroscópicamente un objeto en el medio interestelar es necesario obtener unos espectros que seguidamente se asignarán a unas moléculas determinadas. Esto se realiza comparando con los resultados de los espectros moleculares obtenidos en el laboratorio que pueden ser tanto de moléculas terrestres o de moléculas inestables y que por tanto es necesario sintetizar, o bien predecir sus espectros mediante la realización de cálculos mecánico cuánticos.

En nuestro caso vamos a estudiar el radical CH. Este radical se considera de gran interés astrofísico, siendo uno de los componentes básicos en varios objetos astronómicos incluyendo nubes interestelares, cometas y estrellas. La formación y destrucción de este radical fue estudiada en 1973 por Black et al<sup>[5]</sup>. A continuación se resumirán las reacciones que describen su formación, teniendo en cuenta las condiciones de baja temperatura que se dan en las nubes moleculares. La etapa inicial es la asociación reactiva de  $C^+$  y  $H_2$  como vemos en la ecuación (1). La segunda etapa es la reacción ión-molécula (ecuación (2)) y finalmente se produce la recombinación disociativa de  $CH_3^+$  y  $CH_2^+$  acompañada de electrones para formar el radical CH (tercera ecuación (3))<sup>[5]</sup>.



También es objeto de estudio el proceso de fotoionización y fotodisociación de CH, junto con la recombinación disociativa de CH<sup>+</sup>, ya que tienen un papel importante en el modelado de las abundancias relativas de CH<sup>+</sup> / CH en nubes interestelares difusas. Walker et al<sup>[6]</sup> atribuyen por medios teóricos una abundancia relativa CH<sup>+</sup>/CH <<1 que contradice a las observaciones experimentales que indican que la relación de la abundancia es aproximadamente la unidad.

Posteriormente los cálculos de Walker fueron revisados y mejorados por Barsuhn et al en 1978<sup>[7]</sup> que atribuyen a los estados Rydberg un importante papel en el proceso de destrucción de la molécula CH en el medio interestelar. Estos estados Rydberg son observados experimentalmente por espectroscopía de absorción en la región del UV. La primera vez que fueron observados fue en el año 1969 cuando Herberg et al<sup>[8]</sup> estudiaron la absorción del espectro de CH, motivados por su importancia en la fotólisis de diazometano. En este trabajo se observó una fuerte banda de absorción a 1370 Å, que asignaron a los estados 3d (Σ<sup>+</sup>, Π, Δ). También se asignaron las bandas de otras series Rydberg nd hasta n=6.

Entre los años 1991 y 1995 utilizando la técnica Goddar High Resolution Spectrograph (GHRS) se pudieron detectar para la molécula CH líneas interestelares a 1368.74Å, 1369.13Å, 1370.87Å<sup>[9,10]</sup> y 1270.96Å<sup>[11]</sup> cerca de la nube interestelar hacia ζ Ophiuchi ver Figura 1. Estas líneas fueron asignadas por Watson en 2001<sup>[12]</sup>, en base a las coincidencias de longitudes de onda y transiciones electrónicas, teniendo en cuenta la disociación heterogénea de los estados Rydberg. Las tres primeras líneas corresponden a transiciones desde el estado fundamental X<sup>2</sup>Π hasta los estados Rydberg 3d y la última a 1270.96 Å corresponde a las transiciones desde el estado fundamental X<sup>2</sup>Π hasta los estados Rydberg 4d. Así mismo se tiene en cuenta el fenómeno de ensanchamiento de banda de Lorentz, el estado superior tiene un tiempo de vida media muy corto como pasa en las transiciones Rydberg, esto hace que las líneas de rotación se mezclen en una, a bandas más anchas y más fuertes como consecuencia de estados con tasas de disociación más rápidas<sup>[13]</sup>.



**Figura 1.** Zeta Ophiuchi “Runaway star plowing through space dust” Credit image: Gallery NASA.

En el año 2007 Vázquez et al<sup>[14]</sup> estudió en detalle los estados Rydberg empleando cálculos *ab initio*, con la conveniente elección de bases atómicas para lograr una representación adecuada de los estados electrónicos para la molécula de CH. Dos años más tarde, Lavin et al<sup>[15]</sup> utilizaron el método *molecular quantum defect orbitals* (MQDO) como alternativa a los métodos *ab initio* para el cálculo de fuerzas de oscilador de las transiciones electrónicas. En este trabajo estudiaron bastantes transiciones donde los estados Rydberg juegan un papel importante en varios procesos referidos a la molécula de CH.

El estudio de las fuerzas de oscilador electrónicas para la molécula de CH, ha sido estudiado por varias vías, en 1978 Barshun et al<sup>[7]</sup> utilizó el método *ab initio* con aproximaciones CI. En 1987 van Dishoeck<sup>[16]</sup> utilizó el mismo método *ab initio* que empleó Barshun, pero con una serie de aproximaciones CI más sofisticadas. También se utilizan métodos ópticos para calcular las fuerzas de oscilador, como hicieron en el año 2007 Federman et al<sup>[11]</sup> utilizando valores de densidades de columna.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de las transiciones vibrónicas, de las cuales actualmente no se tiene constancia. Nuestra molécula de estudio es el radical CH, una de las primeras moléculas diatómicas detectadas en el medio interestelar. En la primera sección del trabajo nos centraremos en los fundamentos teóricos de los espectros y estados electrónicos.

Seguidamente se elige una metodología empírica adaptada a nuestro caso de estudio. La recopilación de datos experimentales de líneas interestelares, nos lleva a elegir las transiciones que van desde el estado fundamental hasta los estados Rydberg  $3d\sigma$ ,  $3d\delta$ ,  $4d\sigma$  y  $4s\sigma$ .

En la sección que corresponde a los cálculos, se construyen las curvas de energía potencial del estado fundamental y estados Rydberg moleculares, se calculan los factores de Franck-Condon y se procede a obtener las fuerzas de oscilador de las transiciones vibrónicas.

Finalmente la adecuada interpretación de la estructura vibracional de los espectros electrónicos, nos servirá como herramienta en el estudio de las fuerzas de oscilador, abriendo una vía de investigación en el tratamiento teórico de transiciones vibrónicas, pudiendo en un futuro emplear esta metodología en otras moléculas diatómicas detectadas en el medio interestelar.

### 3. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Los objetivos principales de este trabajo son:

- Construir las curvas de energía potencial del estado fundamental y estados Rydberg moleculares.
- Cálculo de Factores de Franck-Condon.
- Cálculo de fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas.
- Interpretación de la estructura vibracional de los espectros electrónicos.

Para la consecución de los objetivos principales, el plan de trabajo se ha realizado en varias etapas:

- Recopilación y estudio de trabajos anteriores, así como el estudio de los fundamentos teóricos necesarios.
- Selección de las transiciones que se van a estudiar. Se eligen las transiciones que hayan sido observadas en el medio interestelar y contengan los datos experimentales que necesitamos.
- Cálculo de las curvas de energía potencial, con un potencial semi-empírico denominado potencial de Morse.
- Cálculo de factores de Franck-Condon y la solución de la función de onda electrónica, se llevan a cabo con el método MQDO.
- Interpretación de los resultados obtenidos y elaboración de conclusiones en base a la bibliografía disponible, haciendo especial énfasis en el ámbito Astronómico.

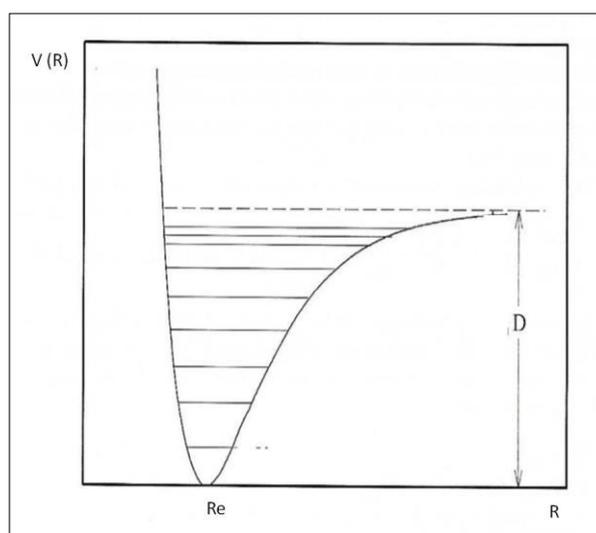
## 4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este apartado, se van a comentar los fundamentos teóricos necesarios en este trabajo. Un conocimiento de los mismos es esencial a la hora de juzgar los resultados obtenidos con criterio. Empezaremos con el fundamento de los estados electrónicos de las moléculas diatómicas y finalmente se introducen los conceptos de la estructura vibracional de los espectros electrónicos.

### 4.1. Estados electrónicos de las moléculas diatómicas

Una molécula es un sistema formado por núcleos y electrones; por tanto, cualquier interpretación de sus propiedades químicas debe tener en cuenta tanto los estados electrónicos como los estados vibro-rotacionales. No obstante, la aproximación de Born-Oppenheimer, que se describirá con más detalle en la Sección 5.1, permite reemplazar los estados moleculares totales por un conjunto de estados electrónicos para los que las posiciones nucleares son consideradas como parámetros, es decir, se supone que el movimiento de los núcleos es infinitamente lento<sup>[19]</sup>.

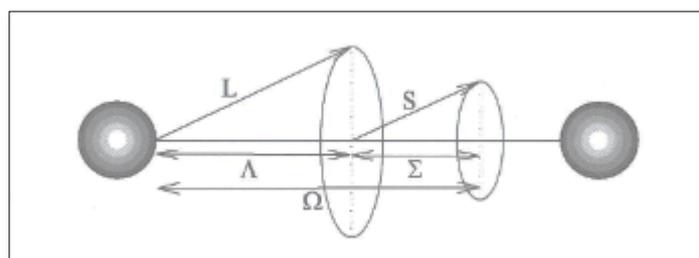
Representando la energía electrónica, incluyendo la repulsión internuclear para un estado ligado de una molécula diatómica frente a la separación internuclear  $R$ , obtendremos una curva como la que se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Curva de energía potencial enlazante para una molécula diatómica.

Es conveniente precisar que el estado electrónico representado es un estado enlazante, los diferentes estados electrónicos de la misma molécula tienen diferentes curvas  $U(R)$  como se podrá ver más adelante, cada estado electrónico tiene unas constantes espectroscópicas que se obtienen experimentalmente [17].

Los estados electrónicos de moléculas diatómicas se especifican mediante números cuánticos asociados a los operadores que conmutan con el operador hamiltoniano electrónico. Debido a la conmutación del operador asociado a la componente del momento angular orbital total a lo largo del eje internuclear y de los operadores de spin con el operador hamiltoniano, los estados electrónicos se caracterizan por los números cuánticos  $\Lambda$ ,  $S$  y  $\Sigma$ . En adición a éstos, se introduce el número cuántico  $\Omega$  asociado a la componente internuclear total del momento angular electrónico para la caracterización completa, podemos visualizarlo de forma gráfica en la Figura 3.



**Figura 3.** Proyecciones de los momentos angulares orbital y de espín sobre el eje internuclear de una molécula diatómica.

Los estados electrónicos que proceden de una misma configuración electrónica y que tienen el mismo valor de  $\Lambda$  y  $S$  pertenecen al mismo término electrónico. Éste se representa por  $^{2S+1}\Lambda$  donde  $2S+1$  es la multiplicidad de spin. Los valores permitidos de  $\Lambda$  son 0, 1, 2, 3, ...; los términos electrónicos moleculares se designan como  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ , ... según  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$  [18]

Los estudios espectroscópicos revelan que las moléculas presentan dos clases de estados electrónicos: estados de valencia y estados Rydberg. Lefebvre-Brion y Field [20] hacen una distinción entre ambos tipos de estados basándose en los valores de los números cuánticos principales,  $n$ , de los orbitales atómicos que se combinan para formar los orbitales moleculares. Así, los estados de valencia están asociados a configuraciones electrónicas en las

que todos los orbitales moleculares ocupados se construyen a partir de orbitales atómicos con valores de  $n$ , menores o iguales al máximo valor de  $n$  en las configuraciones del estado fundamental de los átomos que constituyen la molécula. Según dichos autores, los estados moleculares Rydberg son estados excitados similares a orbitales Rydberg atómicos; el electrón excitado está en un orbital construido a partir de orbitales atómicos con valores de  $n$  mayores que los del estado fundamental de los átomos constituyentes.

Un estado Rydberg se describe generalmente mediante una configuración electrónica de la forma  $(AB^+)(n\lambda)$ , donde  $(AB^+)$  es la configuración del core iónico,  $n$  y  $l$  son los números cuánticos principal y orbital del electrón Rydberg, respectivamente, y  $\lambda$  representa la proyección del momento angular del electrón sobre el eje internuclear. La energía de los estados Rydberg sigue la fórmula propuesta por Rydberg (1890):

$$E_{nl} = I - \frac{R_y}{(n-\delta)^2} \quad (4)$$

Donde  $I$  es la energía de ionización,  $R_y$  es la constante de Rydberg y  $\delta$  es el llamado defecto cuantico.

#### 4.2. Espectros electrónicos. Estructura vibracional

Los espectros electrónicos son obtenidos por emisión o absorción de radiación durante los cambios de configuración electrónica de los átomos, iones o moléculas. Cuando se produce una transición electrónica, los fotones emitidos o absorbidos, conllevan una gran energía necesaria para tal cambio, del orden de varios electronvoltios, ya que se ha modificado la distribución de los electrones de la molécula, en consecuencia, estos cambios se observan en las regiones visible o ultravioleta del espectro electromagnético.

En el análisis del espectro electrónico, tenemos que hacer uso de la aproximación de Born-Oppenheimer; se desarrolla en profundidad en el apartado 5.1. de la metodología. Cuando se hace esta aproximación de B-O, el movimiento de los núcleos se considera infinitamente lento. Se puede olvidar la parte nuclear de los estados, y considerar los estados electrónicos que satisfacen esta ecuación para las configuraciones nucleares dadas <sup>[18]</sup>.

Una vez hemos caracterizado los estados electrónicos de las moléculas diatómicas, vamos a analizar las reglas de selección que permiten las transiciones electrónicas entre dichos

estados. Estas reglas, provienen de analizar el operador momento dipolar eléctrico cuya expresión general es la siguiente:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_N \quad (5)$$

Donde  $\hat{\mu}_{el}$  y  $\hat{\mu}_{nuc}$  son, respectivamente, la contribución electrónica y nuclear. Las funciones de onda moleculares se escriben, como el producto de la función de onda electrónica por la función de onda nuclear :

$$\psi = \psi_{el} \psi_N \quad (6)$$

Así que, podemos desarrollar el momento dipolar de transición del dipolo eléctrico como sigue:

$$\begin{aligned} \langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle &= \iint \psi_{el}'^* \psi_N'^* \hat{\mu} \psi_{el}'' \psi_N'' d\tau_{el} d\tau_N = \iint \psi_{el}'^* \psi_N'^* [\hat{\mu}_{el} + \hat{\mu}_N] \psi_{el}'' \psi_N'' d\tau_{el} d\tau_N = \\ &= \int \psi_N'^* \psi_N'' [\int \psi_{el}'^* \hat{\mu}_{el} \psi_{el}'' d\tau_{el}] d\tau_N + \int \psi_N'^* \hat{\mu}_N \psi_N'' [\int \psi_{el}'^* \psi_{el}'' d\tau_{el}] d\tau_N \end{aligned} \quad (7)$$

En la expresión que acabamos de obtener, no se pueden extraer las integrales electrónicas fuera de las integrales nucleares, puesto que las funciones de onda electrónicas dependen también de las coordenadas nucleares. Las funciones de onda electrónicas  $\psi_{el}'$  para el estado electrónico superior y  $\psi_{el}''$  para el estado electrónico inferior, son funciones de onda para el Hamiltoniano electrónico con valores propios distintos, asique son ortogonales y podemos anular la integral  $\langle \psi_{el}' | \psi_{el}'' \rangle$ . Entonces la expresión 7 se reduce entonces:

$$\langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle = \int \psi_N'^* \psi_N'' [\int \psi_{el}'^* \hat{\mu} \psi_{el}'' d\tau_{el}] d\tau_N \quad (8)$$

La integral electrónica es el momento dipolar de transición electrónico y  $\mu$  es el operador del momento dipolar electrónico. En el caso de moléculas diatómicas, para las cuáles la única coordenada nuclear de la que depende la función de onda electrónica es la distancia internuclear R; podemos expresar el momento dipolar de transición electrónico de la siguiente forma:

$$R_{el}(R) = \int \psi_{el}'^* \hat{\mu} \psi_{el}'' d\tau_{el} \quad (9)$$

Y el momento dipolar de transición total viene dado por:

$$\langle \psi' | \hat{\mu} | \psi'' \rangle = \int \psi_N'^* \psi_N'' R_{el}(R) d\tau_N \quad (10)$$

Las transiciones electrónicas van a estar permitidas o prohibidas siguiendo las reglas de selección. Estas reglas se deducen evaluando la integral electrónica  $R_{el}(R)$ . Comenzando por el número cuántico de espín electrónico. En ausencia de acoplamiento espín-orbita, están prohibidas las transiciones electrónicas en las que cambia el número cuántico de espín  $S$ .

$$\Delta S = 0 \quad (11)$$

Solo en el caso de que el acoplamiento espín-orbita sea fuerte, se puede incumplir esta regla de selección.

Considerando la simetría, la regla de selección para el número cuántico  $\Lambda$  es la siguiente:

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1 \quad (12)$$

Están permitidas las transiciones  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  y  $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ , pero están prohibidas para el caso de transiciones entre un estado  $\Sigma$  y un estado  $\Delta$ .

La regla de selección en el cambio de la simetría para los términos  $\Sigma$ , solo permite las transiciones  $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+$  y  $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^-$ <sup>[18]</sup>.

En los espectros electrónicos no existe restricción en el cambio de valores que pueden tomar los números cuánticos de vibración, puede existir un amplio número de transiciones de vibración entre dos estados electrónicos. La regla de selección vibracional para las transiciones electrónicas de moléculas diatómicas es la siguiente:

$$\Delta v = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (13)$$

Una vez se han comentado las reglas de selección, podemos entrar en el análisis del espectro electrónico de las moléculas diatómicas. La energía total de una molécula excluyendo el movimiento traslacional, es suma de la energía electrónica, vibracional y rotacional. Para una molécula diatómica escribimos entonces:

$$E_{evJ} = V_e + E_v + E_J \quad (14)$$

Donde  $V_e$  es el valor de la curva de energía potencial en el equilibrio,  $V_e = V(r_e)$ , contribución electrónica. La expresión de la energía en números de ondas es la siguiente:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \quad (15)$$

El término espectral total  $T = E_{evJ}/hc$ , viene dado por la suma de los términos espectrales electrónico  $T_e = V_e/hc$ , vibracional  $G(v) = E_v/hc$  y rotacional  $F_v(J) = E_J/hc$ .

Una transición electrónica, se compone de cambios en las energías vibracionales y rotacionales de cada estado electrónico como acabamos de ver, y según esto, podemos expresar la frecuencia de las transiciones entre dos niveles pertenecientes a cada estado electrónico como sigue:

$$\tilde{\nu} = [T_e' - T_e''] + [G(v') - G(v'')] + [F(J') - F(J'')] \quad (16)$$

La expresión en números de onda, escogiendo el origen de energía para el estado fundamental  $T_e'' = 0$  y centrándonos en las componentes vibrónicas como parte de nuestro trabajo es la siguiente:

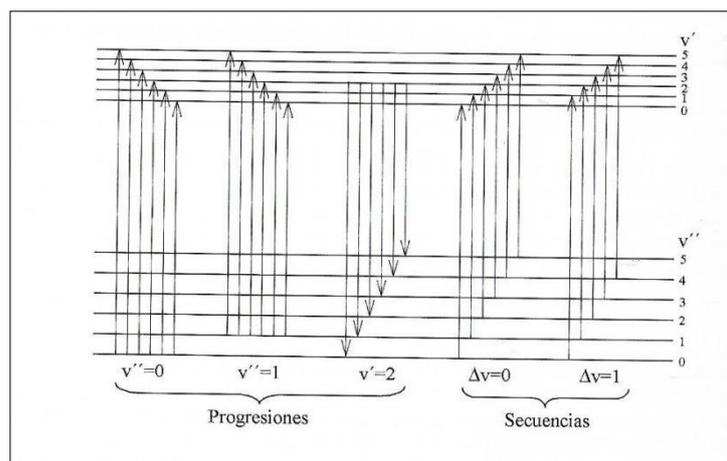
$$\tilde{\nu} \approx T_e' + [G(v') - G(v'')] \quad (17)$$

Los términos de vibración para un oscilador anarmónico (ignorando los términos cúbicos y superiores) llegamos a la expresión:

$$\tilde{\nu} = T_e' + \omega_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right) - \omega_e' \chi_e' \left( v' + \frac{1}{2} \right)^2 - \omega_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right) + \omega_e'' \chi_e'' \left( v'' + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (18)$$

Donde  $\bar{\nu}_e$  representa la frecuencia vibracional, denotada por  $\omega_e$  en las anteriores ecuaciones para no confundir con el número cuántico vibracional  $v$ . Considerando el término  $\chi_e$  como factor de anarmonicidad, constante sin dimensiones, generalmente es un número pequeño, cuanto menor sea el valor, tanto menos anarmónico será el oscilador<sup>[18]</sup>.

La estructura vibracional se compone de secuencias y progresiones como se muestra en la Figura 4; una secuencia es un conjunto de bandas con la misma  $\Delta v$ ; en el caso de las progresiones esas bandas comparten las mismas constantes vibracionales y se conectan al mismo nivel de vibración de la siguiente manera; las progresiones del estado superior se conectan con el mismo nivel vibracional inferior, mientras que las progresiones del mismo estado inferior se conectan con el mismo nivel vibracional superior.



**Figura 4.** Progresiones y secuencias vibracionales en el espectro electrónico de una molécula diatómica.

Consideremos ahora las intensidades de las bandas vibracionales, que dan origen a una transición electrónica. De forma general, las intensidades dependen de las poblaciones de los niveles y del cuadrado del momento dipolar de la transición, y este último, a su vez, es proporcional al producto del momento dipolar de transición electrónico  $R_{el}$ , por la integral de solapamiento vibracional  $\langle v' | v'' \rangle$ . Expresamos las intensidades de las transiciones vibrónicas :

$$I_{e'v',e''v''} \propto |R_{el}|^2 q_{v'v''} \quad (19)$$

Donde  $q_{v'v''} = \left| \int \psi_{vib}^* \psi_{vib}'' dr \right|^2 = q_{v'v''}$  se conoce con el nombre de Factor de Franck-Condon de la transición. El momento dipolar de transición electrónico  $R_{el}$  toman valores de 1 debye para transiciones permitidas, mientras que el factor de Franck-Condon varían entre 0-1 dependiendo del grado de solapamiento que haya entre las funciones de onda vibracionales; este factor se va a encargar de regular la distribución de intensidades de las bandas vibracionales<sup>[18]</sup>.

La absorbancia es una medida de la intensidad de una transición electrónica. Experimentalmente se observan bandas y la fuerza de una transición electrónica debe ser evaluada integrando sobre la banda asociada. Como parámetro de medida de esta intensidad se introduce la fuerza de oscilador o valor de  $f$  cuya expresión es la siguiente:

$$f = \frac{4 m_e c \epsilon_0}{N_A e^2} B \quad (20)$$

Donde  $m_e$  y  $e^2$  son la masa y la carga del electrón respectivamente, el resto son constantes universales a excepción de B que representa el coeficiente de absorción molar.

En nuestro caso de estudio podemos reescribir la expresión relacionándola con el momento de transición del dipolo eléctrico  $R_{el}$  como sigue:

$$f_{i \rightarrow f} = \frac{2}{3} |R_{el}|^2 \Delta E_{if} \quad (21)$$

Donde el valor de  $\Delta E_{if}$  es la diferencia de energía de los estados implicados. El parámetro de la fuerza de oscilador es adimensional y su valor puede oscilar entre cero y uno. En los casos que la fuerza de oscilador tome el valor de cero, la transición estará prohibida y cuando alcance valores cercanos a uno la transición estará permitida y se puede predecir el estado electrónico excitado que absorbe mayor parte de la radiación <sup>[21]</sup>.

## 5. METODOLOGÍA

El comportamiento de los sistemas moleculares, como el de cualquier sistema microscópico, está regido por las leyes de la Mecánica Cuántica. En principio, se pueden calcular todas las propiedades moleculares mediante la solución de la ecuación de Schrödinger. Ésta es la ecuación fundamental en Mecánica Cuántica y sus soluciones son las funciones de onda (describen el estado del sistema) y las energías del sistema. Según el tratamiento realizado, los métodos de la Mecánica Cuántica se clasifican en métodos semiempíricos y métodos *ab initio*.

Los métodos semiempíricos utilizan parámetros experimentales para simplificar el cálculo computacional. En estos métodos, la ecuación de Schrödinger empleada depende de parámetros apropiados al tipo de sistema químico objeto de estudio.

Los métodos *ab initio* están basados únicamente en las leyes de la Mecánica Cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales. Estos métodos, a diferencia de los métodos semiempíricos, no utilizan parámetros experimentales en el cálculo.

En los cálculos realizados en este trabajo hemos utilizado métodos semiempíricos; estos métodos presentan la ventaja, frente a los métodos *ab initio*, de su bajo coste computacional así como la facilidad de su uso. Para el cálculo de los factores de Franck-Condon, hemos utilizado un potencial empírico, el potencial de Morse para resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento vibracional. Ésta es una buena aproximación para el potencial en el que se mueven los núcleos de moléculas diatómicas<sup>[22]</sup>, como es la molécula estudiada en este trabajo, CH. El potencial de Morse también ha sido usado para construir las curvas de energía potencial del estado fundamental y de los estados Rydberg moleculares. Para el cálculo de las fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas hemos utilizado junto con la aproximación de Morse, una metodología original del grupo de investigación en el que se ha hecho este trabajo, el método de Orbitales de Defecto Cuántico Moleculares (MQDO)<sup>[15]</sup>. Este método ha demostrado, en aplicaciones anteriores, proporcionar resultados muy precisos en el cálculo de propiedades relacionadas con transiciones que involucran a estados Rydberg.

En esta sección se describen los fundamentos básicos de las aproximaciones empleadas junto con la aproximación de Born-Oppenheimer, punto de partida para la mecánica cuántica molecular.

### 5.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

En el tratamiento mecanocuántico de moléculas debemos considerar el movimiento de los electrones alrededor de los núcleos y el movimiento relativo de los núcleos. Por tanto el estado molecular está descrito por una función de onda que depende de las posiciones de los núcleos y de las posiciones de los electrones.

Las funciones de onda y las energías de una molécula se obtienen resolviendo la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (21)$$

Siendo  $\psi$  la función de onda molecular,  $q_i$  y  $q_\alpha$  las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente, y  $E$  la energía total de la molécula. El operador hamiltoniano,  $\hat{H}$ , se expresa como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_{el} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (22)$$

Donde  $\hat{T}_N$  es el operador energía cinética de los núcleos,  $\hat{T}_{el}$  es el operador energía cinética de los electrones,  $\hat{V}_{NN}$  es el operador de energía potencial de repulsión entre los núcleos,  $\hat{V}_{Ne}$  es el operador de energía de atracción entre los núcleos y los electrones y  $\hat{V}_{ee}$  es el operador de energía potencial de repulsión entre los electrones.

Para una molécula diatómica,  $AB$ , con masas nucleares  $m_A$  y  $m_B$ , la expresión explícita del hamiltoniano es:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A}\nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B}\nabla_B^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\nabla_i^2 + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} - \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{r_{iB}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (23)$$

Donde  $Z_A$  y  $Z_B$  son los números atómicos de los átomos  $A$  y  $B$ ;  $m_e$  y  $e$  se refieren a la masa y la carga del electrón, respectivamente;  $R$  es la distancia internuclear;  $r_{iA}$  distancia del electrón  $i$  al núcleo  $A$  y  $r_{iB}$  la distancia del electrón  $i$  al núcleo  $B$ ;  $r_{ij}$  la distancia entre los electrones  $i$  y  $j$ .

La ecuación de Schrödinger para sistemas moleculares no tiene solución exacta, por lo que para su resolución es necesario introducir una aproximación, la aproximación de Born-Oppenheimer. Ésta se basa en que los núcleos son mucho más pesados que los electrones (un protón tiene 1836 veces la masa de un electrón) y, por tanto, se mueven mucho más lentamente, lo que permite tratar por separado los movimientos electrónico y nuclear. La

aproximación de Born-Oppenheimer supone que la función de onda molecular puede aproximarse por el producto de una función de onda nuclear,  $\psi_N$ , que describe los movimientos nucleares (vibracionales y rotacionales) y una función de onda electrónica,  $\psi_{el}$ , que describe los movimientos de los electrones para una configuración nuclear fija.

$$\psi \approx \psi_N(R) \times \psi_{el}(r; R) \quad (24)$$

Si se consideran los núcleos fijos, se puede omitir el término de energía cinética nuclear en la ecuación (23) para obtener la ecuación para el movimiento electrónico:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (25)$$

Donde  $\hat{H}_{el}$  es el hamiltoniano puramente electrónico

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} - \sum_i \frac{Z_B e^2}{r_{iB}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (26)$$

$V_{NN}$  es el término de la repulsión nuclear:

$$V_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{R}, \quad (27)$$

Y  $U$  es la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Si se resuelve la ecuación de Schrödinger para cada distancia internuclear se obtiene un conjunto de funciones de onda y sus correspondientes energías electrónicas; cada miembro de este conjunto corresponde a un estado electrónico diferente.

$U$  representa el potencial en que los núcleos se mueven; por tanto, la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (28)$$

Siendo  $\hat{H}_N$  la suma de  $\hat{T}_N$  y  $U$ , y  $E$  la energía total de la molécula<sup>[21]</sup>.

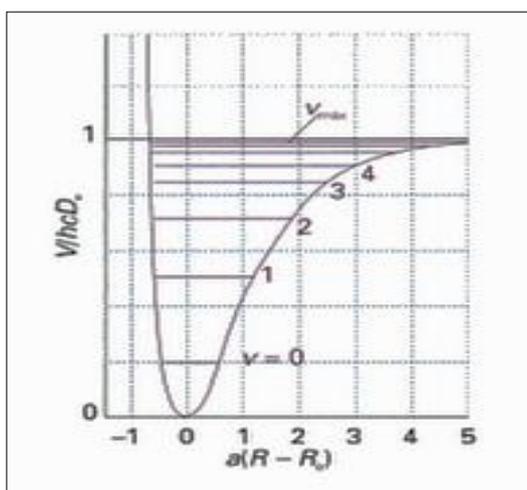
## 5.2. Funciones del Potencial de Morse

La resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear requiere conocer  $U$ , es decir, la energía electrónica incluyendo la repulsión internuclear. Ésta se puede obtener resolviendo la ecuación electrónica para una serie de valores fijos de  $R$ . Sin embargo, en la práctica  $U(R)$  se reemplaza por una función analítica que sirve como aproximación al

potencial en que se mueven los núcleos. La aproximación a utilizar dependerá del sistema objeto de estudio. Como se ha señalado antes, para moléculas diatómicas, una buena aproximación para el potencial en el que se mueven los núcleos es utilizar el potencial de Morse  $V(R)$ . Para una molécula no rotante, la expresión del potencial de Morse es:

$$V(R) = D(1 - e^{-\beta(R-R_e)})^2 \quad (29)$$

Donde  $D$  y  $\beta$  son parámetros empíricos, característicos de un determinado estado electrónico de la molécula, y  $R_e$  es el valor de  $R$  para el cual  $V(R)$  es un mínimo. El potencial de Morse como se muestra en la Figura 5 se aproxima asintóticamente al límite de disociación  $V(R) = D$  cuando  $R \rightarrow \infty$ <sup>[17]</sup>.



**Figura 5.** La curva de energía potencial de Morse, reproduce la forma general de una curva de energía potencial molecular.

La ecuación de Schrödinger nuclear puede ser resuelta analíticamente para el potencial de Morse. La expresión de la energía vibracional (en este trabajo no se considera el movimiento rotacional) para dicho potencial, en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , viene dada por :

$$G(v) = \bar{\nu}_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu}_e \chi_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (30)$$

Donde  $\bar{\nu}_e$  es la frecuencia de vibración (en  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $\chi_e$  la constante de anarmonicidad<sup>[18]</sup>.

Los parámetros del potencial de Morse  $D$  y  $\beta$ , en  $\text{cm}^{-1}$ , se relacionan con las constantes espectroscópicas  $\bar{\nu}_e$  y  $\chi_e$  según las siguientes expresiones:

$$D = \frac{\bar{\nu}_e}{4\chi_e}. \quad (31)$$

y

$$\beta = \left( \frac{8\pi^2 \mu c \bar{\nu}_e \chi_e}{h 100} \right)^{1/2} \quad (32)$$

Donde  $\mu$  es la masa reducida. En la ecuación (32)  $h, c$  y  $\mu$  están en unidades del Sistema Internacional (SI)<sup>[23]</sup>.

Las funciones de onda obtenidas con el potencial de Morse son funciones generalizadas de Laguerre. Los factores de Franck-Condon son los cuadrados de las integrales de solapamiento entre las funciones de onda vibracionales de diferentes estados electrónicos. Para el cálculo de los factores de Franck-Condon se ha utilizado un programa, implementado por el grupo de investigación, que evalúa el solapamiento de las funciones vibracionales obtenidas con un potencial de Morse. Este programa requiere como input valores de las constantes espectroscópicas  $\bar{\nu}_e$  y  $\chi_e$  y de la distancia internuclear de equilibrio  $R_e$ .

### 5.3. Método de Orbitales de Defecto Cuántico Moleculares (MQDO)

El Método de Orbitales de Defecto Cuántico Moleculares (MQDO) pertenece a la clase de métodos semiempíricos que utilizan un potencial modelo. Las funciones de onda MQDO se representan por orbitales que son soluciones de una ecuación de Schrödinger monoeléctronica:

$$\hat{H}_{el}\psi_{nl\mu}(r, \theta, \phi) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \psi_{nl\mu} = E_{nl}\psi_{nl\mu} \quad (33)$$

Donde las coordenadas polares esféricas  $r$ ,  $\theta$  y  $\phi$ , se refieren a la posición del electrón y  $n$  y  $l$  son, respectivamente, los números cuánticos principal y de momento angular orbital. El símbolo  $\mu$  designa diferentes funciones de onda correspondientes al mismo par  $(n, l)$ .

La función de onda MQDO se expresa como un producto de una función radial  $R(r)$  y una función angular  $\Xi(\theta, \phi)$ :

$$\psi_{nl\mu}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{r} R(r)_{nl} \Xi(\theta, \phi)_{l\mu} \quad (34)$$

Donde la función angular es una combinación adaptada a la simetría molecular de armónicos esféricos correspondientes a un valor dado de  $l$ .

En la ecuación (33),  $\hat{V}(r)$  es un potencial de campo central efectivo de la forma:

$$V(r) = \frac{\lambda(\lambda+1)-l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \quad (35)$$

Siendo  $\lambda$  un parámetro que determina los efectos de apantallamiento electrónico en el potencial modelo. El parámetro  $\lambda$  está relacionado con el número cuántico de momento angular orbital  $l$  y con el defecto cuántico  $\delta$  asociado al electrón Rydberg a través de la expresión:

$$\lambda = l - \delta + c \quad (36)$$

Donde  $c$  es un número entero elegido para asegurar la normalización de la parte radial del orbital molecular así como para que tenga una estructura nodal correcta.

Los valores de  $c$  permitidos están determinados por la siguiente desigualdad:

$$\delta - l - \frac{3}{2} < c \leq n - l - 1 \quad (37)$$

En el método MQDO, la expresión para el momento dipolar de transición electrónico entre dos estados electrónicos definidos por  $\psi_i$  y  $\psi_j$  es:

$$R_e = \langle \psi_j | \hat{\mu}_e | \psi_i \rangle = \left\langle \frac{P_j(r)}{r} \left| r \right| \frac{P_i(r)}{r} \right\rangle \langle \Xi_j | \sum_k \Xi_k | \Xi_i \rangle = R_{ij} A_{ij} \quad (38)$$

Siendo  $\sum_k \Xi_k$  la parte angular del operador de dipolo eléctrico.  $R_{ij}$  y  $A_{ij}$  son las contribuciones radial y angular, respectivamente al momento de transición electrónico. Denotaremos  $Q$  a la solución de la parte angular correspondiente al cuadrado de  $A_{ij}$ . Una de las principales ventajas del método MQDO es que permite obtener expresiones analíticas para el momento de transición evitando los problemas de convergencia que, en muchas ocasiones, presentan los métodos *ab initio*. El cálculo del momento de transición electrónico se ha realizado con un programa desarrollado por el grupo que requiere como input la energía de ionización de la molécula y las energías y defectos cuánticos de los estados Rydberg.

## 6. RESULTADOS

Dentro de este capítulo, se llevará a cabo el análisis de la estructura vibracional de las transiciones electrónicas seleccionadas del radical CH. Se analizarán los resultados obtenidos de las curvas de energía potencial de los estados electrónicos estudiados y las fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas.

La configuración electrónica para la molécula de CH en el estado fundamental es la siguiente:  $(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^22p\pi^2\Pi(X)$ . Para los distintos estados Rydberg que hemos estudiado:  $3d\sigma$ ,  $4s\sigma$ ,  $4d\sigma$ ; les corresponde el término  $^2\Sigma^+$  y en el caso del estado  $3d\delta$  le corresponde  $^2\Delta$ .

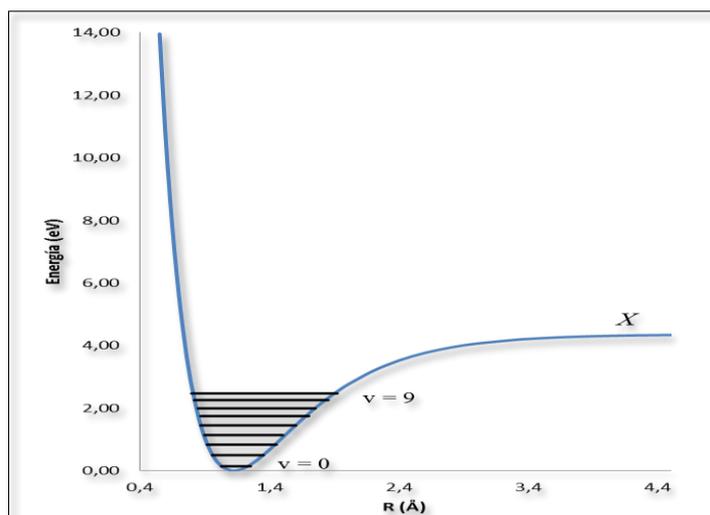
- Curvas de energía potencial de los estados electrónicos del CH.

Se calcularon las curvas de energía potencial. Para ello hemos necesitado de cada estado electrónico sus constantes espectroscópicas recogidas en la tabla 2. Dichas constantes han sido extraídas del artículo Vázquez<sup>[14]</sup>.

**Tabla 2.** Constantes espectroscópicas para los distintos estados estudiados del CH

Estado	$R_e$ (Å)	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\chi_e$	$\beta$ (cm <sup>-1</sup> )	$D$ (cm <sup>-1</sup> )
X	1,1218	0,0	2863,43	0,0204	$1,795 \cdot 10^8$	$3,51 \cdot 10^4$
$3d\sigma$	1,1288	72982,65	2869,09	0,0232	$1,915 \cdot 10^8$	$3,09 \cdot 10^4$
$3d\delta$	1,1286	72565,11	2903,90	0,0182	$1,707 \cdot 10^8$	$3,99 \cdot 10^4$
$4s\sigma$	1,2090	69260,67	2612,58	0,0116	$1,293 \cdot 10^8$	$5,63 \cdot 10^4$
$4d\sigma$	1,1309	78581,06	2886,99	0,0214	$1,844 \cdot 10^8$	$3,38 \cdot 10^4$

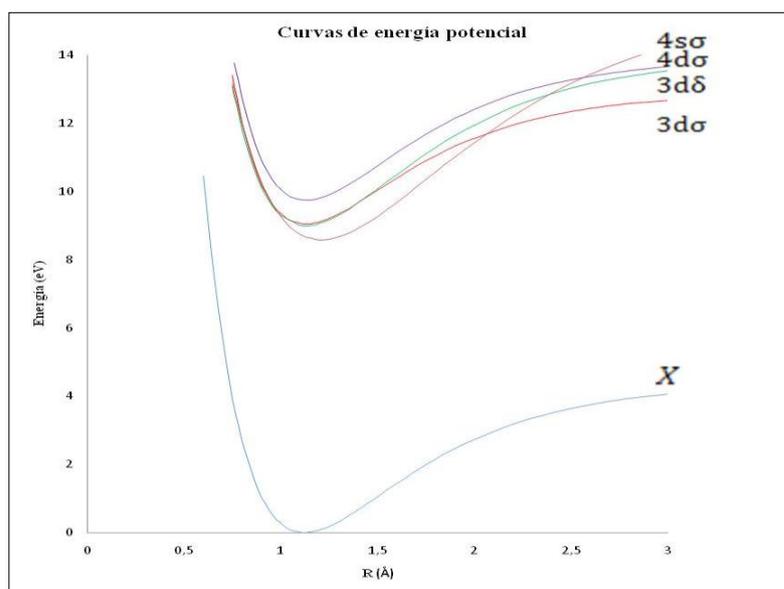
La curva de energía potencial obtenida para el estado electrónico fundamental, representada en la Figura 6, nos muestra que los niveles de energía no están equiespaciados. Este hecho es consecuencia de la anarmonicidad implícita en el potencial de Morse. A medida que aumenta el valor de  $v$ , los niveles tienden a acercarse cada vez más llegando en valores más altos a la zona del continuo de energía. Además, se puede observar el límite de disociación.



**Figura 6.** Curva de energía potencial para el estado fundamental X del CH.

Se obtienen también las curvas de energía potencial para los estados estudiados del CH. En la Figura 7 cada estado electrónico está descrito por una curva, pudiendo apreciar que los estados nd tienen una distancia internuclear de equilibrio próxima al estado fundamental.

Para el caso del estado electrónico  $4s\sigma$  vemos que su curva está desplazada respecto del estado fundamental. La tendencia de esta curva a distancias internucleares mayores es fruto de un proceso de Rybergización. Este proceso no ha sido objeto de estudio en este trabajo pero sabemos por los estudios de Vázquez<sup>[14]</sup> que el estado  $4s\sigma$  sufre un cambio de configuración en función de la distancia internuclear, esta tendencia se observa para los estados  $^2\Sigma^+$  más bajos del CH.



**Figura 7.** Curvas de energía potencial para los estados estudiados del CH.

En la tabla 3 se recogen los resultados del cálculo de las curvas de energía potencial empleando el potencial de Morse. Los valores destacados en rojo corresponden al potencial en la distancia internuclear de equilibrio para cada estado.

**Tabla 3.** Distancias internucleares  $R$ , potenciales  $V$ , para los estados X y  $4s\sigma$  del CH.

$R / \text{\AA}$	X V / (eV)	$4s\sigma$ V / (eV)
0,40	30,63	23,79
0,45	23,81	19,42
0,50	18,34	15,72
0,55	13,95	12,61
0,60	10,47	10,01
0,65	7,72	7,84
0,70	5,58	6,05
0,75	3,92	4,58
0,80	2,66	3,39
0,85	1,72	2,44
0,90	1,04	1,68
0,95	0,57	1,10
1,00	0,26	0,67
1,05	0,08	0,36
1,10	0,01	0,16
1,12	0,00	0,10
1,19	0,06	0,00
1,20	0,07	0,00
1,21	0,09	0,00
1,30	0,33	0,09
1,40	0,67	0,33
1,50	1,06	0,69
1,60	1,44	1,10
1,70	1,81	1,54
1,80	2,16	1,99
1,90	2,46	2,44
2,00	2,74	2,86
2,20	3,18	3,64
2,40	3,52	4,31
2,60	3,76	4,86
2,80	3,93	5,31
3,00	4,06	5,67

De esta forma, demostrando que la curva del estado  $4s\sigma$ , está desplazada respecto del estado fundamental X. Una vez se han descrito los estados electrónicos del CH se procede con

los cálculos de las fuerzas de oscilador por su importancia en la detección de las líneas interestelares.

- Fuerzas de oscilador del CH

Puesto que nuestro estudio se centra en las transiciones vibrónicas, se han calculado los factores de Franck-Condon para las transiciones estudiadas en este trabajo. La entrada del programa ha necesitado los datos de las constantes espectroscópicas  $\omega_e$ ,  $\chi_e$ ,  $R_e$ , de cada estado implicado. Los factores de Franck-Condon se recogen en el anexo, dichos factores oscilan entre 0 y 1 en función del solapamiento de las funciones de onda de vibración como consecuencia de la regla de selección de vibración de las transiciones electrónicas.

En la tabla 4, se recogen los cálculos de los defectos cuánticos para cada orbital Rydberg. En el caso de la molécula de CH, se ha utilizado su potencial de ionización (10,64 eV), extraído de la base de datos del NIST y la correspondiente constante de Rydberg (109737,316  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Tabla 4.** Defectos cuánticos asociados a cada orbital Rydberg estudiado del CH.

<i>Orbital</i>	<i>n</i>	<i>E(cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>δ</i>
3dδ	3	73027,90	0,07
3dσ	3	72874,78	0,09
4dσ	4	78646,15	0,09
4sσ	4	64531,50	1,73

Los datos de las energías experimentales que hemos utilizado: para los orbitales 3d del CH, Watson<sup>[12]</sup>, la energía experimental para el caso del orbital 4dσ se calcula por referencia al defecto cuántico del orbital 3dσ, y por último el valor de la energía para el caso del 4sσ, Chen<sup>[24]</sup>.

Los valores de los defectos cuánticos, en la bibliografía, solo se datan para orbitales cuyo número cuántico llega a  $n = 2$ . Por lo tanto, no tendremos valores comparativos.

Se ha resuelto la función de onda electrónica utilizando el método MQDO. Para el caso de la molécula de CH y poder dar entrada al programa, se necesita desu potencial de ionización (10.64 eV), los datos de las energías experimentales anteriores se convertirán en

eV para su posterior uso, los factores angulares Q de la tabla 5 y los correspondientes defectos cuánticos de cada estado de la tabla 4.

**Tabla 5.** Factores Angulares (Q) y parte radial ( $R_{ij}$ ) correspondientes a las transiciones indicadas del CH.

Transiciones	Factores Angulares (Q)	Parte Radial ( $R_{ij}$ )
$X^2\Pi \rightarrow 3d\delta (^2\Delta)$	2/5	0.70
$X^2\Pi \rightarrow 3d\sigma (^2\Sigma^+)$	1/15	0.72
$X^2\Pi \rightarrow 4s\sigma (^2\Sigma^+)$	1/3	0.28
$X^2\Pi \rightarrow 4d\sigma (^2\Sigma^+)$	1/15	0.45

En las Tablas 6-9 se recogen: los resultados de las fuerzas de oscilador, longitudes de onda de transición, factores de Franck-Condon para las progresiones indicadas en cada caso para el CH.

**Tabla 6.** Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones  $X^2\Pi (v'' = 0-5) \rightarrow 3d\sigma^2\Sigma^+ (v')$  del CH

$v'$	Progresión $X (v'' = 0) - 3d\sigma$			Progresión $X (v'' = 1) - 3d\sigma$		
	$\lambda / \text{Å}$	$q_{v'v''}$	$F$	$\lambda / \text{Å}$	$q_{v'v''}$	$f$
0	1370,17	0,99743	0,00761	1423,75	0,00250	0,00002
1	1320,66	0,00242	0,00002	1370,37	0,99099	0,00756
2	1276,77	0,00012	0,00000	1154,78	0,00000	0,00000
	Progresión $X (v'' = 2) - 3d\sigma$			Progresión $X (v'' = 3) - 3d\sigma$		
1	1421,60	0,00642	0,00005	1474,27	0,00013	0,00000
2	1370,87	0,98127	0,00748	1419,78	0,01227	0,00009
3	1325,97	0,01130	0,00009	1371,68	0,96725	0,00737
4	1286,12	0,00069	0,00001	1329,07	0,01861	0,00015
5	1250,66	0,00018	0,00000	1291,24	0,00122	0,00001
	Progresión $X (v'' = 4) - 3d\sigma$			Progresión $X (v'' = 5) - 3d\sigma$		
3	1418,29	0,02070	0,00015	1465,67	0,00022	0,00000
4	1372,79	0,94766	0,00721	1417,13	0,03250	0,00024
5	1332,47	0,02851	0,00022	1374,20	0,92097	0,00700
6	1296,69	0,00203	0,00002	1336,18	0,04157	0,00033
7	1264,90	0,00051	0,00000	1302,45	0,00327	0,00003
8	1236,66	0,00020	0,00000	1272,53	0,00077	0,00001

**Tabla 7.** Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones  $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 3d\delta^2\Delta(v')$  del CH

$v'$	<b>Progresión X (<math>v'' = 0</math>) - <math>3d\delta</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 1</math>) - <math>3d\delta</math></b>		
	$\lambda/\text{\AA}$	$q_{v'v''}$	$f$	$\lambda/\text{\AA}$	$q_{v'v''}$	$f$
0	1377,66	0,99866	0,04347	1431,84	0,00119	0,00005
1	1326,52	0,00115	0,00005	1376,68	0,99707	0,04343
2	1280,78	0,00018	0,00001	1327,48	0,00122	0,00005
3	1239,70	0,00001	0,00000	1283,40	0,00049	0,00002
4	1202,71	0,00000	0,00000	1243,79	0,00003	0,00000
	<b>Progresión X (<math>v'' = 2</math>) - <math>3d\delta</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 3</math>) - <math>3d\delta</math></b>		
0	1487,86	0,00015	0,00001	1545,65	0,00000	0,00000
1	1428,40	0,00130	0,00005	1481,58	0,00046	0,00002
2	1375,49	0,99691	0,04346	1424,74	0,00075	0,00003
3	1328,23	0,00068	0,00003	1374,09	0,99720	0,04351
4	1285,85	0,00089	0,00004	1328,79	0,00010	0,00000
5	1247,74	0,00007	0,00000	1288,13	0,00135	0,00006
6	1213,37	0,00001	0,00000	1251,53	0,00012	0,00001
	<b>Progresión X (<math>v'' = 4</math>) - <math>3d\delta</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 5</math>) - <math>3d\delta</math></b>		
2	1475,10	0,00088	0,00004	1526,41	0,00006	0,00000
3	1420,88	0,00012	0,00001	1468,43	0,00135	0,00006
4	1372,49	0,99676	0,04355	1416,81	0,00016	0,00001
5	1329,15	0,00015	0,00001	1370,67	0,99409	0,04349
6	1290,22	0,00186	0,00009	1329,31	0,00160	0,00007
7	1255,17	0,00018	0,00001	1292,14	0,00244	0,00011
8	1223,56	0,00002	0,00000	1258,66	0,00026	0,00001

**Tabla 8.** Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones  $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 4d\sigma^2\Sigma^+(v')$  del CH.

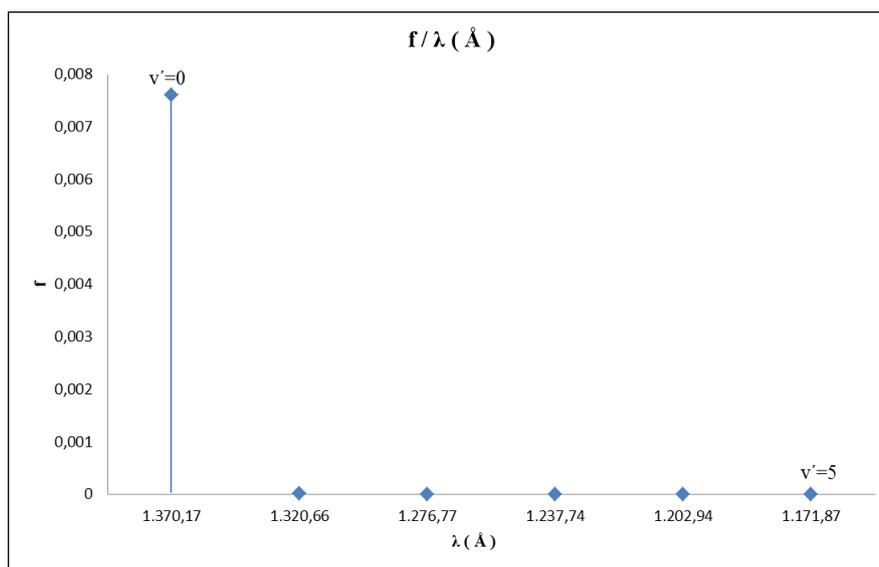
$v'$	<b>Progresión <math>X(v'' = 0) - 4d\sigma</math></b>			<b>Progresión <math>X(v'' = 1) - 4d\sigma</math></b>		
	$\lambda/\text{\AA}$	$q_{v'v''}$	$f$	$\lambda/\text{\AA}$	$q_{v'v''}$	$f$
0	1272,39	0,99651	0,00331	1318,47	0,00334	0,00001
1	1229,17	0,00320	0,00001	1272,12	0,98952	0,00328
2	1190,53	0,00025	0,00000	1230,78	0,00631	0,00002
	<b>Progresión <math>X(v'' = 2) - 4d\sigma</math></b>			<b>Progresión <math>X(v'' = 3) - 4d\sigma</math></b>		
1	1316,15	0,00686	0,00002	1361,17	0,00037	0,00000
2	1271,95	0,98204	0,00326	1313,94	0,01061	0,00003
3	1232,49	0,00938	0,00003	1271,88	0,97396	0,00323
4	1197,17	0,00124	0,00000	1234,30	0,01250	0,00004
5	1165,49	0,00026	0,00000	1200,66	0,00190	0,00001
	<b>Progresión <math>X(v'' = 4) - 4d\sigma</math></b>			<b>Progresión <math>X(v'' = 5) - 4d\sigma</math></b>		
2	1313,94	0,01061	0,00003	1356,66	0,00069	0,00000
3	1271,88	0,97396	0,00323	1311,86	0,01470	0,00005
4	1234,30	0,01250	0,00004	1271,92	0,96514	0,00320
5	1200,66	0,00190	0,00001	1236,22	0,01575	0,00005
6	1170,49	0,00046	0,00000	1204,26	0,00261	0,00001

**Tabla 9.** Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones  $X^2\Pi(v''=0-5) \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+(v')$  del CH

$v'$	<b>Progresión X (<math>v'' = 0</math>) - <math>4s\sigma</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 1</math>) - <math>4s\sigma</math></b>		
	$\lambda/\text{Å}$	$q_{v'v''}$	$f$	$\lambda/\text{Å}$	$q_{v'v''}$	$f$
0	1446,29	0,77421	0,00732	1506,12	0,21529	0,00195
1	1394,81	0,18139	0,00178	1450,38	0,46447	0,00438
2	1347,97	0,03668	0,00037	1399,79	0,22800	0,00223
3	1305,20	0,00652	0,00007	1353,73	0,07119	0,00072
4	1266,04	0,00104	0,00001	1311,65	0,01696	0,00018
5	1230,07	0,00014	0,00000	1273,08	0,00342	0,00004
6	1196,96	0,00002	0,00000	1237,65	0,00058	0,00001
	<b>Progresión X (<math>v'' = 2</math>) - <math>4s\sigma</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 3</math>) - <math>4s\sigma</math></b>		
0	1568,24	0,01046	0,00009	1632,57	0,00002	0,00000
1	1507,89	0,33392	0,00303	1567,28	0,01983	0,00017
2	1453,29	0,30657	0,00288	1508,38	0,40408	0,00366
3	1403,70	0,21947	0,00214	1455,03	0,23104	0,00217
4	1358,51	0,09353	0,00094	1406,52	0,19115	0,00186
5	1317,18	0,02772	0,00029	1362,27	0,10435	0,00105
6	1279,28	0,00672	0,00007	1321,77	0,03639	0,00038
7	1244,44	0,00136	0,00001	1284,62	0,01025	0,00011
8	1212,34	0,00022	0,00000	1250,44	0,00238	0,00003
	<b>Progresión X (<math>v'' = 4</math>) - <math>4s\sigma</math></b>			<b>Progresión X (<math>v'' = 5</math>) - <math>4s\sigma</math></b>		
2	1564,94	0,02304	0,00020	1622,82	0,00155	0,00001
3	1507,59	0,44850	0,00407	1561,23	0,01883	0,00016
4	1455,58	0,20385	0,00191	1505,52	0,47499	0,00431
5	1408,24	0,15739	0,00153	1454,93	0,21005	0,00197
6	1365,00	0,10717	0,00107	1408,84	0,12302	0,00119
7	1325,41	0,04198	0,00043	1366,70	0,10572	0,00106
8	1289,06	0,01339	0,00014	1328,08	0,04432	0,00046
9	1255,60	0,00348	0,00004	1292,59	0,01572	0,00017
10	1224,74	0,00073	0,00001	1259,91	0,00449	0,00005

Las fuerzas de oscilador se pueden anular. Podemos obtener intensidades iguales a 0 debido a la naturaleza de estas fuerzas, por este motivo, en las tablas anteriores (tablas 6 a 9) se han omitido los valores iguales a cero, no relevantes y no representados en las gráficas posteriores.

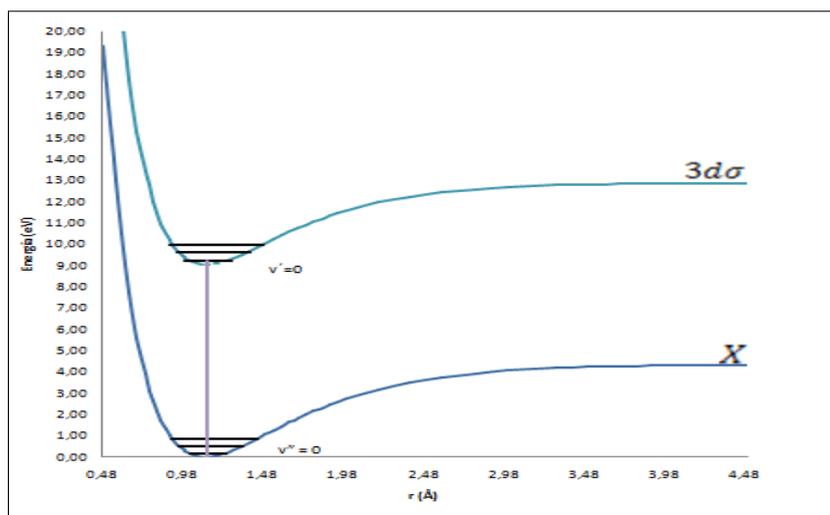
Representado las fuerzas de oscilador, frente a las longitudes de onda de transición como se muestra:



**Figura 8.** Fuerzas de oscilador para la progresión X ( $v''=0$ ) de la transición  $X\ 2\Pi \rightarrow 3d\sigma\ 2\Sigma^+$  del CH.

Observando la Figura 8, la mayor intensidad corresponde a  $v'=0$  e inmediatamente después cuando aumenta  $v'$  la intensidad tiende a valores próximos a cero. La intensidad se conoce que es proporcional a los factores de Franck-Condon. Dentro de la transición estudiada, hemos obtenido un valor para  $v''=0 - v'=0$  que es cercano a 1.

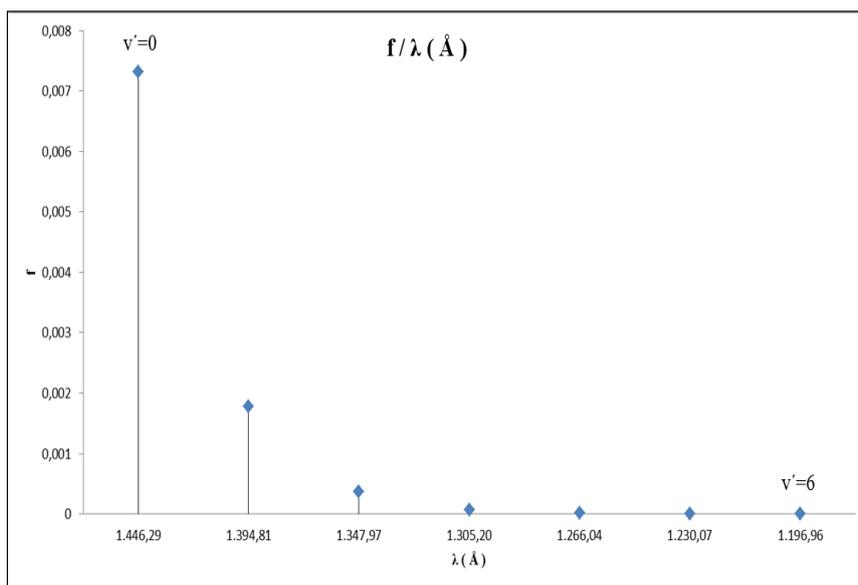
La explicación de este hecho proviene de analizar el principio de Franck-Condon. Cuando se produce una transición electrónica los núcleos se mueven muy despacio, por lo que la densidad electrónica se acumula en los puntos clásicos de retorno. Cerca de las distancias internucleares de equilibrio para cada estado, la densidad electrónica es mayor y la transición más intensa va a corresponder con la transición vertical, como se observa en la Figura 9.



**Figura 9.** Curvas de energía potencial para los estados X y  $3d\sigma$  del CH.

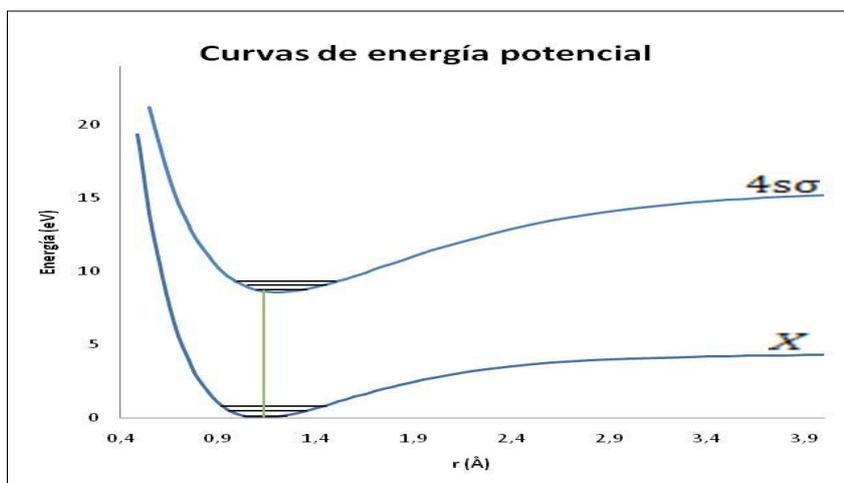
Obteniendo los mismos resultados en las transiciones desde el estado fundamental hasta los estados  $3d\sigma$ ,  $4d\sigma$ ,  $3d\delta$ . En estos casos, citados en el apartado anterior, dichos estados no tienen curvas de energía potencial próximas a la del estado fundamental como consecuencia de que las distancias internucleares de equilibrio son próximas  $r_e'' \approx r_e'$ . En los casos citados, se favorece que la transición vertical sea la más intensa, dicha intensidad es proporcional a factores de Franck-Condon cercanos a la unidad en las transiciones  $v''=0 - v'=0$ .

Por otro lado, observando el caso de las progresiones para la transición electrónica  $X^2\Pi \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+$ , en especial la citada en la Figura 10; la transición  $v''=0 \rightarrow v'=0$  es la más intensa, al igual que en los casos anteriores, pero cuando aumenta el valor de  $v'$  no decaen rápidamente a valores próximos a cero.



**Figura 10.** Fuerzas de oscilador para la progresión ( $v''=0$ ) de la transición  $X \ ^2\Pi \rightarrow 4s\sigma \ ^2\Sigma^+$  del CH.

El perfil de estas intensidades observadas, es resultado de analizar las curvas de energía potencial de la figura 11.



**Figura 11.** Curvas de energía potencial para los estados X y  $4s\sigma$  del CH.

Los valores de potencial no son próximos al estado fundamental a consecuencia de que los valores de las distancias internucleares sean  $r_e'' < r_e'$ . Aplicando el principio de Franck-Condon, como en los casos anteriores, se pueden producir tránsitos de vibración a valores de  $v'$  más altos por ello se obtiene una distribución de intensidades diferente. Dichas intensidades no tienden a cero rápidamente como hemos visto analizando los factores de Franck-Condon para esas transiciones.

Los datos bibliográficos recogidos, no contemplan los valores de fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas, por lo que se han comparado las fuerzas de oscilador electrónicas suma de la contribución de las fuerzas de oscilador vibrónicas para cada transición, con los datos obtenidos por otros métodos. En la tabla 10 se recogen las fuerzas de oscilador electrónicas para cada transición indicada.

**Tabla 10.** Fuerzas de oscilador electrónicas en distintas transiciones para la molécula de CH

Transición	f <sup>a</sup>	f <sup>b</sup>	f <sup>c</sup>
$X^2\Pi \rightarrow 3d\sigma^2\Sigma^+$	0.0076	0.0050	0.023939
$X^2\Pi \rightarrow 4d\sigma^2\Sigma^+$	0.0033		0.009146
$X^2\Pi \rightarrow 3d\delta^2\Delta$	0.0437	0.034	
$X^2\Pi \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+$	0.0096		

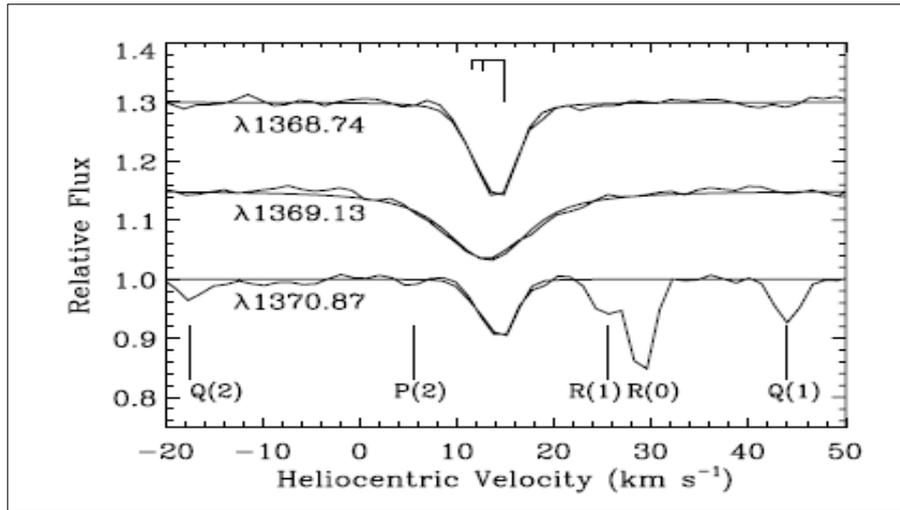
Nota:

<sup>a</sup>Método MQDO; <sup>b</sup> van Dishoeck (1987); <sup>c</sup>Barsuhn & Nesbest (1978)

Los valores que se obtienen con el método MQDO, se comparan en ambos casos con métodos ab initio que utilizan aproximaciones CI, como se observa en la tabla 9. Los datos de la metodología MQDO presentan un mayor acuerdo con los datos obtenidos por van Dishoeck, si se realizan con un paquete de programas multireferencia de interacción de configuración de excitación doble, y en menor acuerdo, con los datos de Barsuhnn obtenidos por cálculos CI en series de excitación única <sup>[15]</sup>.

Las fuerzas de oscilador para la transición  $X^2\Pi \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+$ , no se recogen datos de otros métodos, a consecuencia de que actualmente solo se observan las transiciones para los valores de las series Rydberg ns más bajos, concluyéndose que el respectivo dato de fuerza de oscilador no se puede verificar.

El análisis de las líneas espectrales se puede llevar a cabo modelando el espectro usando el código Y.S. desarrollado por Ismod<sup>[13]</sup>. El perfil resultante se refina con el perfil instrumental apropiado de Gauss antes de una comparación con los datos. Ismod. F emplea el método Simplex para converger en el ajuste final. La figura 12 nos muestra los datos y las síntesis de Perfil de Ismod de tres líneas 3d-X hacia ζOphiuci.



**Figura 12.** Datos para las longitudes de onda  $\lambda\lambda\lambda 1368, 1369$  y  $1370$  desde las bandas 3d hasta el estado X para el CH.

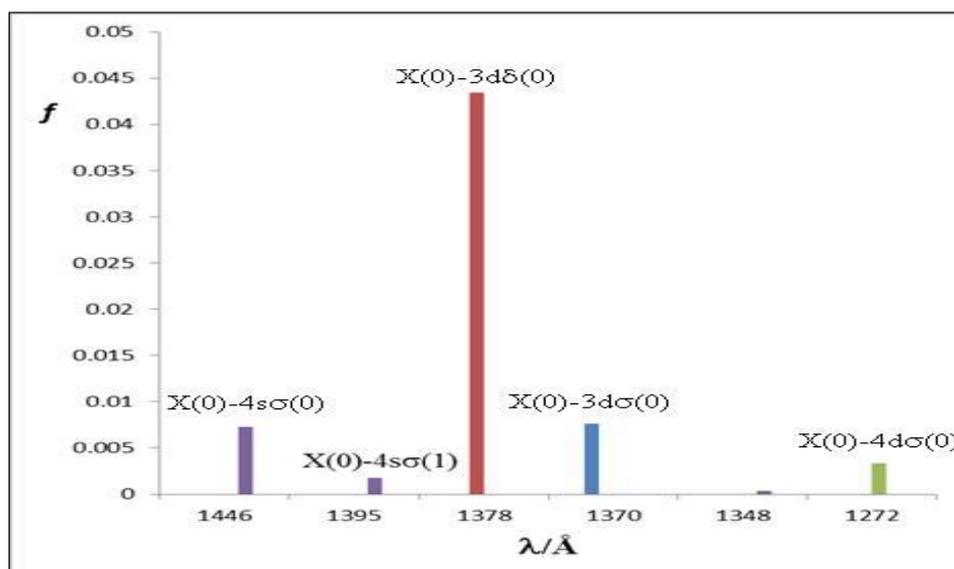
La relación de intensidades y longitudes de onda nos sirve para asignar las líneas interestelares. El primer listado de 3 líneas no identificadas (UID) entorno a  $1369 \text{ \AA}$  cerca de la nube interestelar difusa  $\zeta$ Ophiuci data de Cardelli et al<sup>[9]</sup>. Este listado incluye además 2 líneas a  $1368,74 \text{ \AA}$  y  $1370,87 \text{ \AA}$  siendo la característica a  $1369,13 \text{ \AA}$ , cuya observación se asemeja a una banda interestelar difusa (DIB) en virtud de una distancia no común y un ancho asimétrico.

Los ajustes realizados por Sheffer et al<sup>[13]</sup> y Watson<sup>[12]</sup> demuestran que en los casos de  $\lambda\lambda 1368, 1369$  hay una contribución sustancial a la disociación del CH debido a que los valores de tasas de descomposición  $K_{pr}$  para la predisociación son más altos que los estudiados por Van Dishoeck<sup>[16]</sup>. La tasa de descomposición  $K_{pr}$  es inversamente proporcional al tiempo de vida medio en términos de las líneas Lorentzianas. Este hecho vuelve a poner de manifiesto el tiempo de vida tan corto de ciertos estados Rydberg esto hace que su descomposición en relación a la descomposición radiactiva llegue a ser 103 veces más rápido.

Las características de las UID a  $1369 \text{ \AA}$  permiten su asignación a las transiciones Rydberg 3d-X consistente con el rango de valores de  $f$  y valores de densidad de columna conocidos. De este análisis realizado por Watson en 2001 también se extrae la conjetura de que la banda de la transición 4d-X corresponde al segundo miembro de las series Rydberg nd del CH.

El estudio realizado por Sheffer et al asigna la banda 4d-X a 1271 Å teniendo en cuenta el análisis de los valores espectrales S/N y R. De este análisis se obtiene un valor de  $f = 0,007 \pm 0,002$ , dicho valor es menor que el valor de la transición más fuerte para la transición 3dσ-X a la longitud de onda de 1369Å cuyo valor es  $f = 0,030 \pm 0,005$ . La predicción teórica realizada por Barsuhn et al<sup>[7]</sup> dan valores de f de 0,0198 y 0,0186 para los estados  $^2\Delta$  y  $^2\Pi$  respectivamente del complejo 4d del CH. Para este caso, asumen que el valor total de la banda es 2,5 veces el valor de la transición más fuerte, comprobado para la banda 3d-X a la longitud de onda de 1369Å entonces se puede concretar el valor de  $f = 0,0175$  para la banda 4d-X a 1271 Å, dicho valor está de acuerdo con las predicciones de Barshun et al.

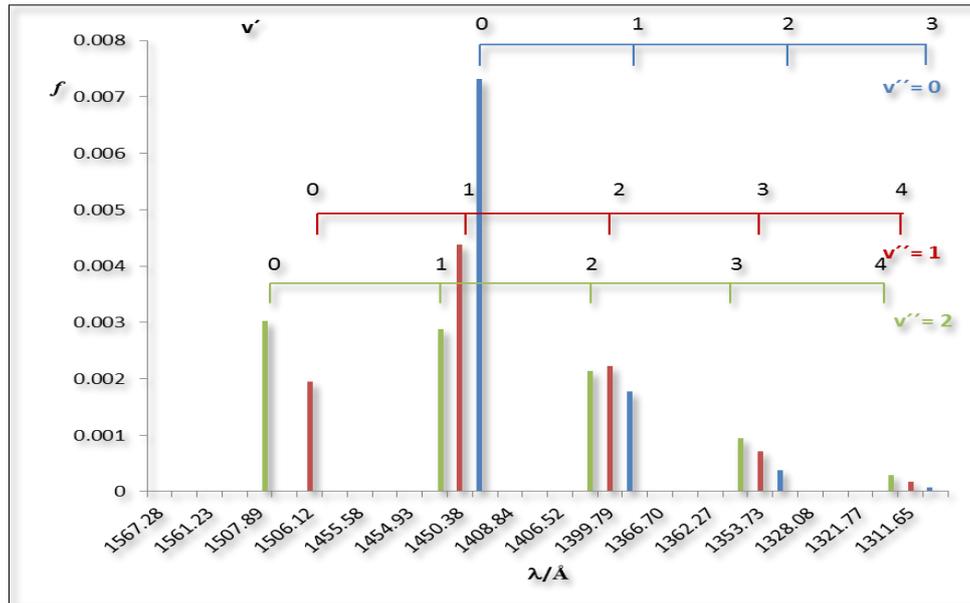
Observando la figura 13 podemos obtener la asignación de las longitudes de onda en las transiciones desde el estado fundamental X hasta los estados Rydberg 3dσ, 3dσ, 4dσ y 4sσ del CH.



**Figura 13.** Intensidades y longitudes de onda de las transiciones estudiadas del CH.

La asignación de la línea interestelar de la transición X- 4dσ está de acuerdo con los estudios de Sheffer et al mencionados con anterioridad y que fueron predichos de forma teórica por Barshun et al. Se procede a la asignación de dos líneas a las longitudes de onda 1446 Å y 1395Å pertenecientes a las progresiones  $v' = 0, 1$  respectivamente para la transición X  $^2\Pi - 4s\sigma^2\Sigma^+$ . Obtenidos por referencia a las intensidades para la transición X  $^2\Pi - 3d\sigma^2\Sigma^+$ .

Representando las fuerzas de oscilador frente a las longitudes de onda para las progresiones  $v''=0, 1$  y  $2$  de la transición  $X^2\Pi - 4s\sigma^2\Sigma^+$ .



**Figura 14.** Fuerzas de oscilador para las progresiones  $v''=0, 1$  y  $2$  de la transición  $X^2\Pi - 4s\sigma^2\Sigma^+$  del CH.

En la figura 14, las progresiones que parten del estado fundamental  $v'' = 0$  hasta el estado  $4s\sigma v' = 0,1$  son las más intensas. Dichas transiciones poseen una intensidad proporcional a los factores de Franck-Condon. Además como citamos en el apartado anterior la explicación de este hecho es debido a la adecuada interpretación del principio de Franck-Condon en las curvas de energía potencial de los estados implicados.

Cabe destacar que los datos obtenidos con la técnica GHRS, combinan una alta resolución espectral y un sistema detector lineal de gran rango dinámico. Dicha técnica permite obtener datos cuantitativos de líneas de absorción muy débiles a menos de ( $10\text{m}\text{\AA}$ ), de esta manera la línea de absorción de la zona del UV-Visible posee una gran exactitud. Este hecho pone de manifiesto que los datos experimentales no pueden ser comparados con los teóricos [25].

Así mismo, las fuerzas de oscilador de Sheffer et al y Barshun et al provienen de métodos ópticos basados en medidas experimentales de densidades de columna y análisis espectral. Dichos datos experimentales están en menor acuerdo con la metodología MQDO y no son comparables.

En conclusión, las líneas interestelares que van desde el estado fundamental hasta los estados Rydberg ( $3d\sigma$ ,  $3d\delta$ ,  $4d\sigma$ ) del CH, se obtiene una buena relación de la asignación de las fuerzas de oscilador y longitudes de onda. En el caso de la línea que va del estado fundamental hasta el estado  $4s\sigma$  del CH se obtiene una predicción consecuente con los datos de la bibliografía.

## 7. Conclusiones

A lo largo de este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio de las transiciones vibrónicas del radical CH detectado en el medio interestelar. Las conclusiones más remarcables son las siguientes:

- El estudio de los estados Rydberg, demuestra su importancia en los procesos relacionados con el radical CH.
- La metodología elegida para este trabajo es adecuada para el estudio del CH radical.
- Las fuerzas de oscilador de transiciones vibrónicas son consecuentes con las fuerzas de oscilador electrónicas.
- El estudio de la estructura vibracional de los espectros electrónicos ha ayudado a interpretar los datos de las fuerzas de oscilador que se han obtenido, siendo consecuente con los cálculos que se obtienen de las curvas de energía potencial y factores de Franck-Condon realizados en el trabajo.
- Se ha demostrado la importancia de las fuerzas de oscilador como medida de la intensidad de las líneas interestelares.
- Se han asignado las líneas interestelares de la transición desde el estado fundamental al estado Rydberg  $4s\sigma$ , así mismo se ha comprobado la asignación del resto de líneas interestelares estudiadas.

## 8. Bibliografía

- [1]. Introducción a la física del medio interestelar, Estalella, R., Anglada, G., 2007, ISBN: 978-84-475-3253-7.
- [2]. <http://astronomia.ign.es/astroquimica>
- [3]. <https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules> (*Molecules in Space*, Universidad de Colonia).
- [4]. Astronomía fundamental, Martínez, V. J., Miralles A. J., Marco E., Galladi-Enriquez D., 2007, Universidad de Valencia. ISBN: 978-84-370-6104-7
- [5]. Black, J.H., Dalgarno, A., 1973, *Astrophys. J. Letters* 15, 79.
- [6]. Walker, T. E. H., & Kelly, H. P., 1972, *Chem. Phys. Lett* 16, 511.
- [7]. Barshun. J., Nesbit, R.K. : 1978, *J. Chem. Phys.* 68, 2783.
- [8]. Herzberg, G., & Johns, J.W.C. 1969, *Apj*, 158, 399.
- [9]. Cardelli, J.A., Savage. B. D., & Ebbets, D. C. 1991, *ApJ*, 383, L23.
- [10]. Tripp, T.M., Cardeli, J.A., & Savage, B.D. 1994, *ApJ*, 107, 645.
- [11]. Federman, S. R., Cardelli, J. A., van Dishoeck, E.F., Lambert, D. L., & Black, J. H. 1995, *ApJ*, 445, 325.
- [12]. Watson, J. K. G., 2001, *ApJ*, 555, 472.
- [13]. Sheffer, Y., & Federman, S. R., 2007, *ApJ*, 659, 1352.
- [14]. Vázquez, G. J., Amero, J. M., Liebermann, H. P., Buenker, R. J., & Lefebvre-Brion, H. 2007, *J. Chem. Phys.* 126, 164302.
- [15]. Lavín, C., Velasco, A. M. & Martín, I., 2009, *AnJ*, 692, 1354.
- [16]. van Dishoeck, E. F., 1987, *J. Chem. Phys.* 86, 196.
- [17]. Química Física, Atkins de Paula, Paula J., Ed. Médica Panamericana, 2007.
- [18]. Espectroscopía, Requena A., Zuñiga J., 2004
- [19]. *Electronic States of Molecules and Atom Clusters: Foundations and Prospects of Semiempirical Methods*, G. Del Re, G. Berthier, J. Serre, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1980.
- [20]. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules*, Hélène Lefebvre-Brion, Robert W. Field

- [21]. M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- [22]. Bernath, P. F., *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1995.
- [23]. Pilar, F. L. *Elementary Quantum Chemistry*, Dover Publications, INC, New York, 1990.
- [24]. Chen, P., Pallix, J. B., Chupka, W. A., Colson, S. D., 1987, *ChemPhys*, 85, 516.
- [25]. Cardelli, J. A., Savage, B. D., Ebbets, C. D., 1991, *ApJ*, 383, 23.

## LISTADO DE TABLAS E IMÁGENES

<i>Tabla</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<b>Tabla 1.</b>	Moléculas identificadas en el medio interestelar hasta 06/2016  <a href="https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules">https://www.astro.uni-koeln.de/cdms/molecules</a> ( <i>Molecules in Space</i> , Universidad de Colonia).	8
<b>Tabla 2.</b>	Constantes espectroscópicas para los distintos estados estudiados del CH	28
<b>Tabla 3.</b>	Distancias internucleares $R$ , potenciales $V$ , para los estados X y $4s\sigma$ del CH.	30
<b>Tabla 4.</b>	Defectos cuánticos asociados a cada orbital Rydberg estudiado del CH.	31
<b>Tabla 5.</b>	Factores Angulares ( $Q$ ) y parte radial ( $R_{ij}$ ) correspondientes a las transiciones indicadas del CH.	32
<b>Tabla 6.</b>	Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 3d\sigma^2\Sigma^+(v')$ del CH.	32
<b>Tabla 7.</b>	Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 3d\delta^2\Delta(v')$ del CH.	33
<b>Tabla 8.</b>	Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 4d\sigma^2\Sigma^+(v')$ del CH.	34
<b>Tabla 9.</b>	Factores de Franck-Condon ( $q_{v'v''}$ ), longitudes de onda de transición ( $\lambda$ ) y fuerzas de oscilador ( $f$ ) para las progresiones $X^2\Pi(v'' = 0-5) \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+(v')$ del CH.	35
<b>Tabla 10.</b>	Fuerzas de oscilador electrónicas de las transiciones estudiadas del CH.	39

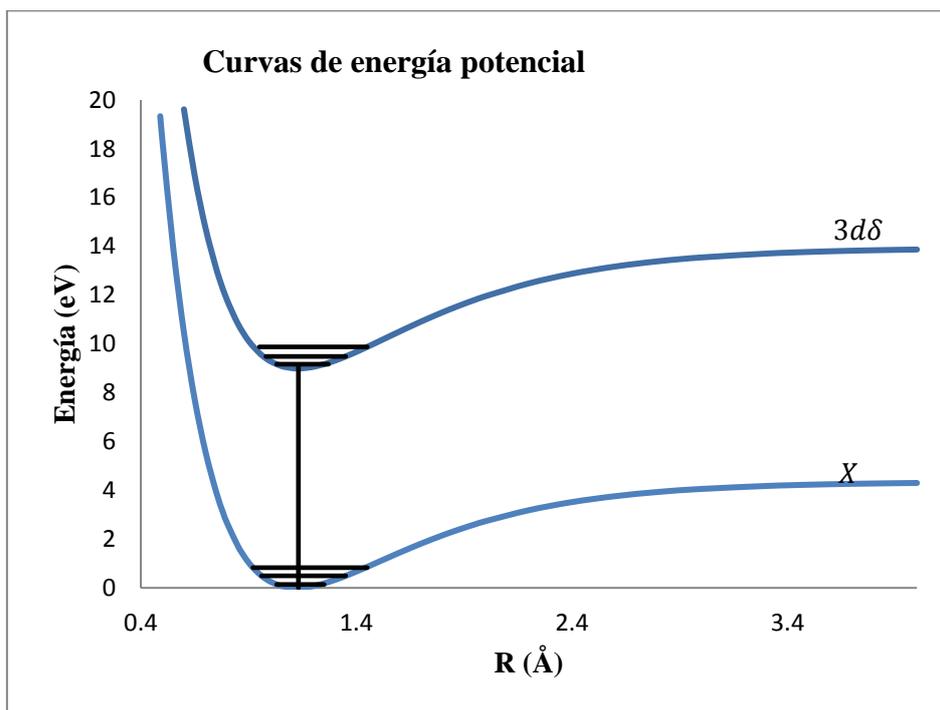
<i>Imagen</i>	<i>Descripción</i>	<i>Página</i>
<b>Figura 1.</b>	Zeta Ophiuchi “Runaway star plowing through space dust” Credit image: Gallery NASA. <a href="https://www.nasa.gov/mission_pages/WISE/multimedia/gallery/pia13455.html">https://www.nasa.gov/mission_pages/WISE/multimedia/gallery/pia13455.html</a>	11
<b>Figura 2.</b>	Curva de energía potencial enlazante para una molécula diatómica. Espectroscopía, Requena A., Zuñiga J., 2004	14
<b>Figura 3.</b>	Proyecciones de los momentos angulares orbital y de espín sobre el eje internuclear de una molécula diatómica. Espectroscopía, Requena A., Zuñiga J., 2004	15
<b>Figura 4.</b>	Progresiones y secuencias vibracionales en el espectro electrónico de una molécula diatómica. Química Física, Atkins de Paula, Paula J., Ed. MédicaPanamericana, 2007.	20
<b>Figura 5.</b>	La curva de energía potencial de Morse, reproduce la forma general de una curva de energía potencial molecular. Química Física, Atkins de Paula, Paula J., Ed. MédicaPanamericana, 2007.	25
<b>Figura 6.</b>	Curva de energía potencial para el estado fundamental X del CH.	29
<b>Figura 7.</b>	Curvas de energía potencial para los estados estudiados del CH.	29
<b>Figura 8.</b>	Fuerzas de oscilador para la progresión X ( $v''=0$ ) de la transición $X^2\Pi \rightarrow 3d\sigma^2\Sigma^+$ .	36
<b>Figura 9.</b>	Curvas de energía potencial para los estados X y $3d\sigma$	37
<b>Figura 10.</b>	Fuerzas de oscilador para la progresión ( $v''=0$ ) de la transición $X^2\Pi \rightarrow 4s\sigma^2\Sigma^+$ .	38
<b>Figura 11.</b>	Curvas de energía potencial para los estados X y $4s\sigma$ del CH.	38
<b>Figura 12.</b>	Datos para las longitudes de onda $\lambda\lambda\lambda 1368, 1369$ y $1370$ desde las bandas $3d$ hasta el estado X para el CH.	40
<b>Figura 13.</b>	Intensidades y longitudes de onda de las transiciones estudiadas del CH.	41
<b>Figura 14.</b>	Fuerzas de oscilador para las progresiones $v''=0, 1$ y $2$ de la transición $X^2\Pi - 4s\sigma^2\Sigma^+$ del CH.	42

## ANEXOS

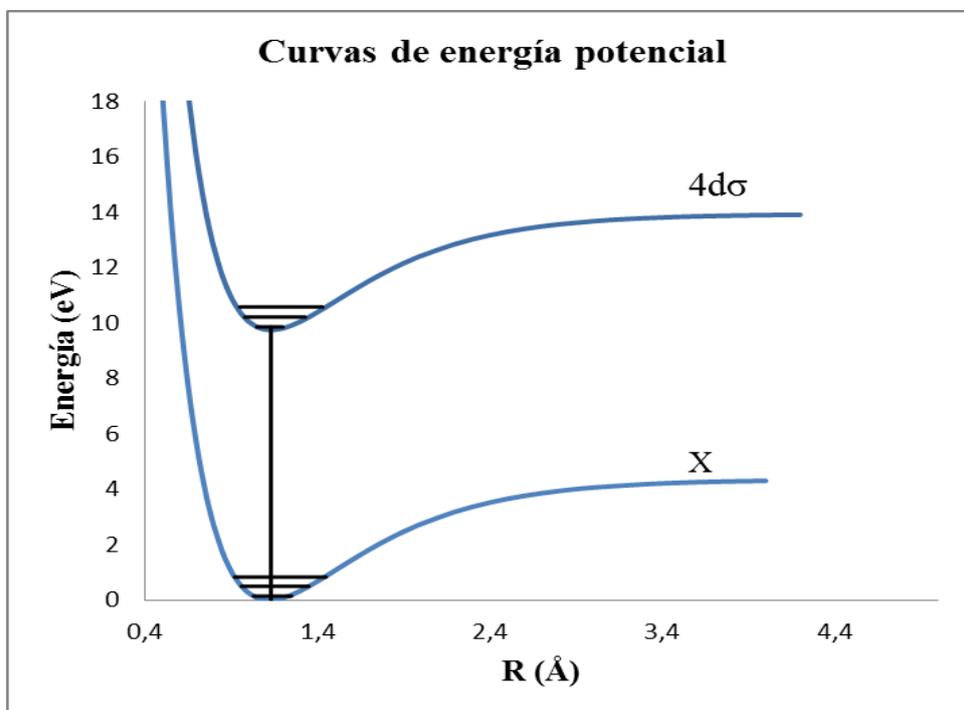
- I. Valores de distancias internucleares  $R$ , potenciales  $V$ , de los estados  $X$ ,  $3d\sigma$ ,  $3d\delta$ ,  $4d\sigma$  y  $4s\sigma$  del CH obtenidos del potencial de Morse.

	<u>X</u>	<u>3d<math>\sigma</math></u>	<u>3d<math>\delta</math></u>	<u>4d<math>\sigma</math></u>	<u>4s<math>\sigma</math></u>
<u>R / Å</u>	<u>V / (eV)</u>	<u>V / (eV)</u>	<u>V / (eV)</u>	<u>V / (eV)</u>	<u>V / (eV)</u>
0,40	30,63	35,41	30,14	34,02	23,79
0,45	23,81	27,34	23,61	26,40	19,42
0,50	18,34	20,90	18,32	20,30	15,72
0,55	13,95	15,81	14,05	15,43	12,61
0,60	10,47	11,79	10,62	11,57	10,01
0,65	7,72	8,65	7,90	8,54	7,84
0,70	5,58	6,22	5,75	6,17	6,05
0,75	3,92	4,36	4,08	4,35	4,58
0,80	2,66	2,95	2,80	2,96	3,39
0,85	1,72	1,91	1,83	1,93	2,44
0,90	1,04	1,16	1,13	1,18	1,68
0,95	0,57	0,64	0,63	0,66	1,10
1,00	0,26	0,30	0,30	0,37	0,67
1,05	0,08	0,01	0,10	0,11	0,36
1,10	0,01	0,00	0,01	0,01	0,16
1,12	0,00	0,05	0,00	0,00	0,10
1,19	0,06	0,06	0,05	0,04	0,00
1,20	0,07	0,30	0,07	0,08	0,00
1,21	0,09	0,63	0,32	0,30	0,00
1,30	0,33	0,99	0,68	0,64	0,09
1,40	0,67	1,36	1,09	1,02	0,33
1,50	1,06	1,70	1,51	1,40	0,69
1,60	1,44	2,15	1,92	1,77	1,10
1,70	1,81	2,28	2,30	2,11	1,54
1,80	2,16	2,53	2,65	2,41	1,99
1,90	2,46	2,91	2,96	2,67	2,44
2,00	2,74	3,19	3,49	3,10	2,86
2,20	3,18	3,39	3,88	3,42	3,64
2,40	3,52	3,53	4,18	3,65	4,31
2,60	3,76	3,63	4,39	3,81	4,86
2,80	3,93	3,72	4,55	3,93	5,31
3,00	4,06	3,74	4,61	3,97	5,67

II. Curvas de energía potencial para los estados indicados del CH



Curvas de energía potencial de los estados  $X$  y  $3d\delta$  del CH.



Curvas de energía potencial de los estados  $X$  y  $4d\sigma$  del CH.

III. Factores de Franck-Condon de las transiciones del CH

Factores de Franck-Condon de la transición X - 3d $\sigma$

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,99743	0,00250	5,33E-05	1,06E-05	1,48E-06	2E-07
1	0,00242	0,99098	0,00642	1,25E-04	3,57E-05	6,4E-06
2	1,16E-04	0,00606	0,98127	0,01227	1,88E-04	7,44E-05
3	2,23E-05	3,41E-04	0,0113	0,96725	0,0207	2,18E-04
4	4,78E-06	7,93E-05	6,93E-04	0,01860	0,94766	0,03249
5	1,08E-06	2,14E-05	1,77E-04	0,00122	0,028513	0,92097
6	2,7E-07	5,92E-06	5,68E-05	3,17E-04	2,02E-03	0,04156
7	7E-08	1,74E-06	1,87E-05	1,16E-04	5,09E-04	3,27E-03
8	2E-08	5,5E-07	6,35E-06	4,42E-05	2,02E-04	7,71E-04
9	1E-08	1,9E-07	2,3E-06	1,72E-05	8,68E-05	3,17E-04
10	<E-08	7E-08	9E-07	7E-06	3,81E-05	1,49E-04

Factores de Franck-Condon de la transición X - 3d $\delta$

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,99865	0,00118	0,00015	3E-05	1E-07	0
1	0,00115	0,99707	0,00129	0,00045	1,79E-05	2,1E-06
2	1,82E-04	0,00121	0,99690	0,00075	8,82E-04	5,7E-05
3	8,5E-06	4,92E-04	6,77E-04	0,99719	0,00012	0,00135
4	4,7E-07	3,04E-05	8,89E-04	0,00010	0,99675	0,00015
5	2E-07	2,21E-05	6E-05	0,00134	0,00014	0,99409
6	<E-08	1,5E-07	6,2E-05	0,0001	0,00186	0,00159
7	<E-08	1E-07	5,4E-07	1,34E-05	0,00018	0,00243
8	<E-08	<E-08	4E-07	1,45E-06	2,46E-05	0,00025
9	<E-08	<E-08	<E-08	1,3E-06	3,22E-06	4,01E-05
10	<E-08	<E-08	<E-08	1E-07	3,82E-07	6,25E-06

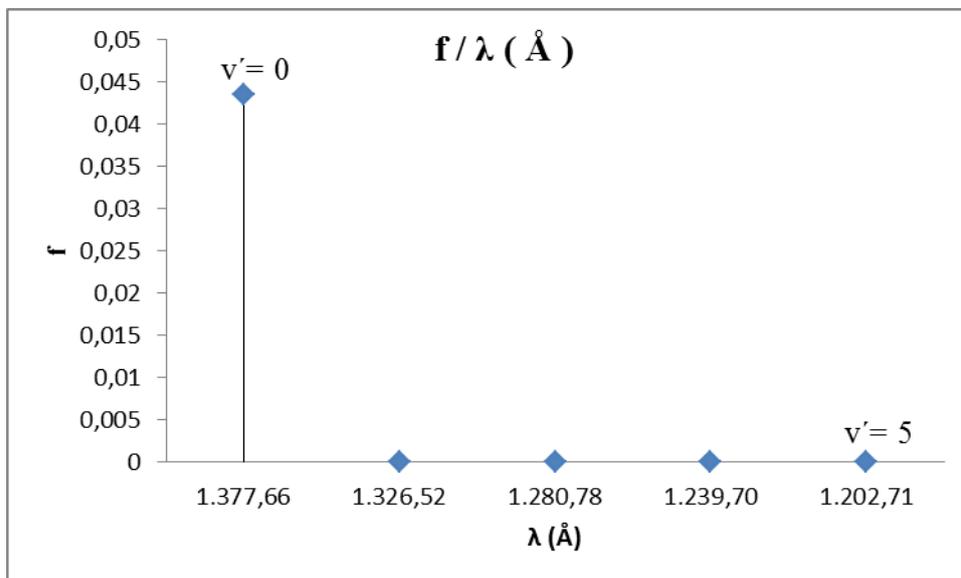
Factores de Franck-Condon de la transición X - 4d $\sigma$ 

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,99650	0,00334	0,00013	9,99E-05	8E-07	7E-07
1	0,00320	0,98952	0,00685	0,00037	3,725E-05	3,94E-06
2	0,00024	0,00630	0,98204	0,01061	0,00068	8,7E-04
3	3,17E-05	0,00068	0,00938	0,97395	0,01470	0,00105
4	4,95E-06	0,00011	0,00120	0,01250	0,96514	0,01923
5	9,1E-07	2,22E-05	0,00025	0,00189	0,01574	0,95542
6	2E-07	4,98E-06	6,06E-05	0,00046	0,00260	0,01920
7	5E-07	1,25E-06	1,57E-05	0,00012	0,00072	0,00336
8	1E-07	3,5E-07	4,54E-06	3,79E-05	0,00022	0,00103
9	<E-08	1,1E-07	1,44E-06	1,23E-05	7,63E-05	0,00036
10	<E-08	4E-07	5E-07	4,35E-06	2,76E-06	0,00013

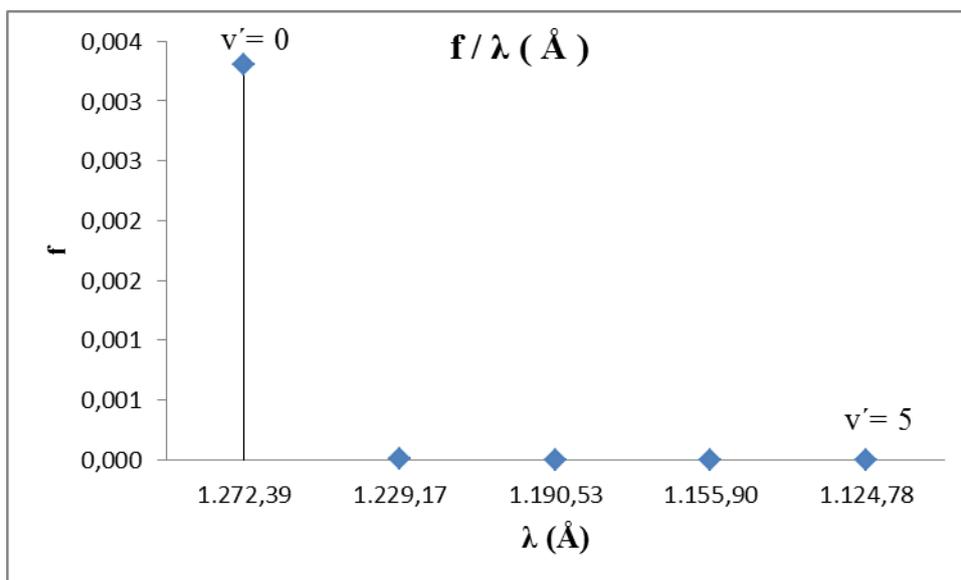
Factores de Franck-Condon de la transición X - 4s $\sigma$ 

$v'/v''$	0	1	2	3	4	5
0	0,77420	0,21528	0,01046	2,14E-05	1,62E-05	5,9E-07
1	0,18138	0,46447	0,33392	0,01983	3,25E-04	4,79E-05
2	0,03668	0,22800	0,30657	0,40407	0,02303	0,00154
3	0,00651	0,07118	0,21946	0,23103	0,44849	0,01883
4	0,00103	0,01696	0,09353	0,19115	0,20384	0,47499
5	0,00014	0,00341	0,02771	0,10434	0,15739	0,21005
6	0,00001	0,00058	0,00671	0,03639	0,10717	0,12301
7	1,1E-05	7,95E-05	0,00135	0,01025	0,04197	0,10571
8	<E-08	7E-06	0,00021	0,00234	0,01338	0,04432
9	4E-08	1,1E-07	0,00002	0,00044	0,00348	0,01571
10	4E-08	1,4E-07	7,9E-07	5,8E-05	0,00073	0,00448

IV. Gráficas de fuerzas de oscilador para las progresiones de las transiciones estudiadas del CH



Fuerzas de oscilador para la progresión ( $v''=0$ ) de la transición  $X^2\Pi \rightarrow 3d\delta^2\Delta$  del CH.



Fuerzas de oscilador para la progresión ( $v''=0$ ) de la transición  $X^2\Pi \rightarrow 4d\sigma^2\Sigma^+$  del CH.